Über einige

Arsenate des Eisenoxydes.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Hermann Metzke

aus Glogau.

AGAD. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1898.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0035

Einleitung.

Die natürlichen Eisenarsenide sind häufig die Begleiter wertvoller Erze und seit Beginn des rationellen Bergbaus wohlbekannt. Die selteneren natürlichen Arsenate des Eisenoxydes wurden anscheinend erst zum Schluss des vorigen Jahrhunderts aufgefunden. Mit der Untersuchung und Darstellung der ersteren Verbindungen sehen wir schon Törbern Olof Bergmann und Gehlen beschäftigt. Die Nachrichten über das arsensaure Eisenoxyd reichen dagegen nicht über das Jahr 1800 zurück.

Richard Chenevix[1] veröffentlicht 1801 die ersten Analysen natürlicher und künstlicher Arsenate des Eisens. Durch Fällung von Eisenoxydsulfat mittelst arsensauren Ammons erhielt er ein blass-grünlich-rotes Ferriarsenat. Seine Analyse desselben stimmt annähernd auf die Formel

$$5\,Fe_2O_3\,4\,As_2O_5\,24,5\,H_2O.$$

Bei den unvollkommenen Untersuchungsmethoden der Zeit Chenevix's darf man mit Berzelius[2] die Zuverlässigkeit dieser Analyse anzweifeln. Die Annahme Gmelin's,[3] dass das rötliche Salz Ch.'s eine saure Verbindung von der Formel

$$2\,Fe_2O_3\;3\,As_2O_5$$

[1] Phil. Transactions. London 1801, S. 193—240.

[2] Annales de Chimie. Bd. 31, S. 415.

[3] Gmelin, Handbuch der Chemie 1844. Bd. 3, S. 289.

gewesen sei, lässt sich indessen schwer mit analytischen Gründen stützen. Nach der Farbe der Verbindung zu urteilen, hat ein basisches Salz vorgelegen.

Nach dem älteren Verfahren der Analyse wurde die Arsensäure aus der Lösung der Substanz als Arsenat eines Schwermetalles, zumeist des Bleies, abgeschieden. Bei Gegenwart mehrerer Schwermetalle erhielt man, da deren Arsenate keine stark unterschiedlichen Lösungsverhältnisse zeigen, häufig Gemenge verschiedener Arsenate; darunter fehlte selten das Ferriarsenat. Den Bestrebungen, die Mitfällung desselben zu verhindern und einheitliche Niederschläge zu erzielen, verdanken wir wichtige Aufklärungen über die Natur dieser Verbindungen.

C. H. Pfaff[1] in Kiel erhält 1818 bei der Analyse von Nickelerzen ein arsensaures Eisenoxyd durch Fällung seiner salpetersauren Lösung mittels essigsauren Natrons. Die Zusammensetzung dieses Salzes, sowie die eines anderen von Brandes,[2] gleichfalls bei einer Analyse erhaltenen, wurde nicht mit Sicherheit festgestellt.

Gelegentlich einer Untersuchung arsen- und eisenhaltiger Nickelerze berichtet Berzelius[3] 1821 über drei verschiedene Ferriarsenate. Er unterscheidet:

1. das neutrale Salz:

$$\dddot{Fe}^2\dddot{As}^3\dot{H}^{12}\,(2\,Fe_2O_3\,3\,As_2O_5\,12\,H_2O).$$

Dieses Salz bleibt zurück, wenn der Abdampfrückstand einer schwach salz- oder salpetersauren Lösung eines arsensauren Eisenoxydes mit Wasser aufgenommen wird. Er teilt davon den Wassergehalt[4] und später auch die relativen Gewichte von Arsensäure und Eisenoxyd mit.[5]

2. das halbbasische Salz:[6]

$$\dddot{Fe}\,\dddot{As}\,(Fe_2O_3\,As_2O_5).$$

[1] Schweigger, Bd. 22, S. 225, 259, 266.
[2] „ „ 22, „ 350.
[3] „ „ 32, „ 156.
[4] „ „ 32, „ 162.
[5] „ „ 32, „ 178.
[6] „ „ 32, „ 163.

Dasselbe entsteht durch Oxydation des neutralen Oxydulsalzes $2\,FeO\,As_2O_5$ mit Salpetersäure und Abdampfen der Lösung oder Fällen derselben durch Ammoniak.

3. das basische Salz:[1]

$$\dddot{F}e^{16}\,\dddot{A}s\,\dot{H}^{24}\,(16\,Fe_2O_3\,As_2O_5\,24\,H_2O).$$

Durch zweimalige Digestion eines arsensauren Eisenoxydes mit kochender Kalilauge erhielt B. eine Masse, welche Eisenoxydhydrat ähnlich sah, aber Arsensäure, der Formel entsprechend, enthielt.

Diese Verbindungen nimmt Berzelius unter gleicher Bezeichnung im Jahre 1835 in sein Lehrbuch der Chemie[2] auf. Gmelin, der im wesentlichen die Angaben desselben wiederholt, giebt dem halbbasischen Salz die Formel $2\,Fe_2O_3\,As_2O_5$.[3]

Beide Gelehrte belegen ihre abweichenden Auffassungen über die Natur der fraglichen Verbindung nicht durch Analysen.

Verbindungen vom normalen Verhältnis $1\,Fe_2O_3 : 1\,As_2O_5$ wurden später auf verschiedene Weise erhalten.

Nach P. Kotschoubey[4] wird Arsensäure aus essigsaurer Lösung durch essigsaures Eisenoxyd oder ein Gemenge von Natriumacetat und Eisenammoniakalaun in Form des neutralen Ferriorthoarsenates niedergeschlagen. Die bei 100° C. getrocknete Verbindung soll 5 Mol. Wasser enthalten und beim Glühen keine Arsensäure verlieren. Durch H. Salkowski's Untersuchungen sind diese Angaben Kotschoubey's nicht bestätigt worden.

Wittstein[6] berichtet 1865, dass das Filtrat eines

[1] Schweigger, Bd. 32, S. 162.

[2] Berzelius, Lehrbuch der Chemie. Übersetzt von Wöhler 1833—41, Bd. IV, S. 447.

[3] Gmelin, Lehrbuch, 3. Bd., S. 288.

[4] Journal f. praktische Chemie, Bd. 49 (1850), S. 182.

[5] „ „ „ „ „ 104 (1868), S. 129.

[6] Vierteljahrsschrift f. praktische Pharmazie von Wittstein, Bd. 15, S. 185.

dreibasischen arsensauren Eisenoxydulsalzes nach längerem Stehen an der Luft einen Niederschlag ausscheidet. Derselbe hat, ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, die Zusammensetzung

$$Fe_2O_3\,As_2O_5\,8H_2O$$

und geht beim Glühen in die Verbindung

$$3\,Fe_2O_3\,2\,As_2O_5$$

über. Das Oxydulsalz wurde durch Fällung einer Eisenvitriollösung mittels arsensauren Ammons erhalten.

Ein aus Eisenchloridlösung durch arsensaures Natron gefälltes und bei 100° C. getrocknetes Präparat hatte nach H. Rose[1] gleichfalls die Zusammensetzung

$$Fe_2O_3\,As_2O_5\,8\,H_2O.$$

Bekannt sind ferner einige natürliche Ferriarsenate:

1. Skorodit.[2] Rhombische, blaugrüne Krystalle von der Formel:

$$Fe_2O_3\,As_2O_5\,4\,H_2O.$$

2. Pharmakosiderit.[3] Regulär hemiederische, braungrüne Krystalle von der Formel:

$$4\,Fe_2O_3\,3\,As_2O_5\,15\,H_2O.$$

3. Pittizit[4] oder Arseneisensinter. Wasserhaltiges, pulvriges Gemenge von wenig schwefelsaurem mit viel arsensaurem Eisenoxyd. Seine Zusammensetzung schwankt

für As_2O_5 von 24—29 %
„ SO_3 „ 4—15 %
„ Fe_2O_3 „ 33—58 %
„ H_2O „ 12—29 %.

4. Weisser Eisensinter.[5] Weiche erdige, hellgelbgraue Stücke von der Zusammensetzung:

$$2\,Fe_2O_3\,As_2O_5\,12\,H_2O.$$

---

[1] Zeitschrift für analytische Chemie. Jahrg. 1 (1862), S. 414.

[2] Naumann-Zirkel. Elemente der Mineralogie. 11. Aufl. 1881, S. 478.

[3] Ebenda S. 480.

[4] Ebenda S. 504.

[5] Kersten. Schweigger. Bd. 53 (1828), S. 176.

Die Darstelllung des Skorodits gelingt im Jahre 1880 L. Bourgeois und Verneuil.[1] Dieselben erhitzen Eisendraht mit überschüssiger 50 % Arsensäure mehrere Wochen im zugeschmolzenen Rohr bei 150 ° C. Das neben arseniger Säure entstandene grosskrystallinische Eisenarsenat ist frei von Oxydul. Der Eisenoxydgehalt desselben ist fast 0,6 % höher als der theoretische. Wasser und Arsensäure stimmen gut auf die Formel.

Weitere Darstellungsversuche von Ferriarsenaten habe ich nicht gefunden, wohl aber einiges über die Eigenschaften dieser Verbindungen.

H. Rose[2] erklärt im Gegensatz zu Berzelius, die Zersetzung der trockenen Ferriarsenate durch kochende Kalilauge für vollständig.

Doebereiner[3] beobachtete, dass ein natürliches, gelbliches, arsensaures Eisenoxyd sich in Ammoniak mit pommeranzengelber Farbe löste.

Wittstein's[4] künstliche Arsenate gaben dunkelgelbgefärbte, ammoniakalische Lösungen.

Berzelius[5] erhielt von seinen Salzen mittels Ammoniak dunkelrote Lösungen. Es löste sich indessen nur sein neutrales Salz direkt auf. Die basischen Verbindungen gingen erst auf Zusatz von Arsensäure in Lösung.

H. Rose[6] macht darauf aufmerksam, dass diese ammoniakalischen Lösungen erst nach dem Ansäuern die Berlinerblaureaktion zeigen.

Über die Löslichkeit der Ferriarsenate in konzentrierter Arsensäure berichtet Lunge.[7] Derselbe beobachtet, dass

[1] Bulletin de la société chimique. Bd. [II.] 33, S. 151.

[2] H. Rose. Handbuch der analytischen Chemie. Auflage 6. Bd. 2, S. 401.

[3] Schweigger, Bd. 26, S. 271.

[4] Repertorium für die Pharmazie von Buchner. Bd. 63, S. 329.

[5] Schweigger. Bd. 32. 162, 163.

[6] Gmelin, Lehrbuch. Bd. III, S. 289.

[7] Zeitschrift für analytische Chemie. Jahrg. 6, S. 185.

aus diesen Lösungen das Ferriarsenat beim Verdünnen und Erwärmen teilweise wieder ausgeschieden wird.

Pfaff und Kotschoubey weisen auf die Schwerlöslichkeit der Ferriarsenate in Essigsäure hin.

Die Reaktion von Eisenchloridlösung auf die der Alkaliarsenate soll nach Giambattista Franceschi,[1] je nachdem das Arsenat 1, 2 oder 3 Atome Metall enthält, im Sinne folgender Gleichungen vor sich gehen:

$$3\,AsKH_2O_4 + Fe_2Cl_6 = Fe_2(AsO_4H)_3 + 3\,KCl + 3\,HCl$$

$$3\,AsK_2HO_4 + Fe_2Cl_6 = Fe_2(AsO_4H)_3 + 6\,KCl$$

$$2\,AsK_3O_4 + Fe_2Cl_6 = Fe_2(AsO_4)_2 + 6\,KCl.$$

Diese Übersicht zeigt mehrfache Widersprüche zwischen den Angaben der verschiedenen Autoren. Daneben fiel die Unzuverlässigkeit der bei der Untersuchung der Präparate angewendeten analytischen Methoden verschiedentlich auf. Aus diesen Gründen schien eine Neubearbeitung dieses Gebietes zweckmässig.

Über die zur Bestimmung der Arsensäure vorgeschlagenen Methoden haben C. Friedheim und P. Michaelis[2] ein sehr ausführliches Referat gebracht, auf das ich mich beziehe. Ich gehe daher sofort zur Beschreibung einiger auf die Bestimmung der Arsensäure und die Analyse der Ferriarsenate bezüglichen Versuche über. Dann wende ich mich zu meinem eigentlichen Thema.

---

[1] L'Orosi, Bd. 15, S. 192–195.

[2] Zeitschrift für analyt. Chemie, Jahrg. 34, S. 505.

Experimenteller Teil.

Analytische Versuche.

Allgemeines.

Als Grundlage nachstehender Versuche wurde teilweise ein mehrfach umkrystallisiertes Dinatriumarsenat $Na_2HAsO_4 + 7H_2O$ verwendet. Dasselbe war frei von As_2O_3, H_2SO_4, HCl und HNO_3. Durch eine Analyse wurde seine, der theoretischen genau entsprechenden Zusammensetzung ermittelt:

	Berechnet:	Gefunden:
As_2O_5	36,86 %	36,88 %
Na_2O	19,87 %	19,88 %
H_2O	43,27 %	43,32 %

Für spätere Beleganalysen wurde eine arsenige Säure benutzt, welche nach einer Vorschrift von C. Friedheim[1] gereinigt worden war. Dieselbe war vollständig frei von Chlor und Rückstand.

I. Zersetzung der trocknen ff. pulvrigen Ferriarsenate durch konzentrierte reine Kalilauge in der Kälte.

Normales, trocknes Ferriarsenat wurde durch kalte, konzentrierte Kalilauge zersetzt. Das Eisenoxyd schied

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. 28, S. 1417.

sich körnig ab und blieb zwei Tage unter der unverdünnten Fällungslösung stehen. Nach zwei Tagen wurde sie verdünnt und filtriert. Das Filtrat war eisenfrei und lief sehr rasch durch's Filter. Der mit heissem Wasser vollständig ausgewaschene Niederschlag enthielt:

0,2880 g Fe_2O_3

0,0045 g As_2O_5 (0,0060 g Mg_2AsO_7).

Dies entspricht dem Molekularverhältnis

92,3 Fe_2O_3 : 1,0 As_2O_5.

An dieser unvollkommenen Trennung sind anscheinend mechanische Gründe schuld. Kalilauge durchdringt schwierig ein trocknes Pulver. Ausserdem können von Eisenoxyd eingehüllte Teilchen Ferriarsenat sich der Zersetzung entziehen. Es ist möglich, dass unter veränderten Versuchsbedingungen auch die guten, von Rose mit dieser Methode erreichten Resultate erzielt werden können.

II. Zersetzung der salzsauren Lösung der Ferriarsenate durch starke Kalilauge in Siedehitze.

Die salzsaure Lösung eines Ferriarsenates wurde in siedende, mäßig konzentrierte Kalilauge langsam unter Umrühren eingegossen. Der ausgefallene Niederschlag wurde ausgewaschen, mit Salzsäure gelöst und diese Lösung wieder in siedende Kalilauge eingetropft. Der neue Niederschlag wurde vollkommen mit heißem Wasser ausgewaschen, nochmals mit Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt, heiß ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

angewendet reines Eisen	erhalten Fe_2O_3	erhalten reines Eisen	Plus oder Minus	
			g Fe	% Fe
0,1244 g	0,1791 g	0,1254 g	+0,0010 g	+0,80 %
0,1175 g	0,1651 g	0,1156 g	—0,0019 g	—1,61 %

Die Annäherung der Auswagen an das genaue Resultat beruhte auf der Kompensation zweier Fehler. Die Eisen-

oxydniederschläge enthielten Arsensäure. Dafür war eine größere Menge Eisenoxyd als Trübung in das Filtrat gelangt. Die Zerlegung der Substanz war unvollständig. Dadurch sind die Angaben von Berzelius bestätigt. Nach dem Aussehen der durch Kalilauge aus saurer Lösung gefällten Niederschläge zu urteilen, entsteht aber hierbei ein Gemisch verschiedener, basischer Ferriarsenate oder ein ungleichartiges Gemisch von Eisenoxyd mit einem oder mehreren Ferriarsenaten.

III. Zersetzung der trocknen Ferriarsenate durch Natriumbikarbonat bez. Soda.

Ein trocknes Ferriarsenat von der Zusammensetzung 29,4 % Fe_2O_3, 39,7 % As_2O_5 und 30,9 % H_2O wurde eine Woche lang in der Kälte mit einer Lösung von 10 g $NaHCO_3$ in 200 ccm Wasser digeriert. Das Präparat rötete sich schwach, und die Lösung färbte sich gelblich. Da die Zersetzung nicht weiter ging, so wurde die Flüssigkeit unter Erneuerung des verdampfenden Wassers eine halbe Stunde im Kochen erhalten. Das Präparat färbte sich dunkelbraun. Die Lösung wurde farblos. Ein Teil des Zersetzungsproduktes war so fein, dass er durch das dichteste Filter lief und verloren ging. Die durch Alkoholzusatz geklärten Filtrate sind eisenfrei. Die beim Auskochen in Lösung gegangene Arsensäure wird sorgfältig ausgewaschen. In dem auf dem Filter zurückgebliebenen kohlensäurefreien Zersetzungsprodukte wurden gefunden:

0,2912 g Fe_2O_3
0,0634 g As_2O_5 (0,0854 g $Mg_2As_2O_7$)
0,0090 g Na_2O (0,0205 g Na_2SO_4).

Unter der Annahme, daß das Natron in der Verbindung als Na_3AsO_4 enthalten ist, kommt man zur Aufstellung:

0,2912 g Fe_2O_3
0,0523 g As_2O_5
0,0201 g Na_3AsO_4.

Dies entspricht dem Molekularverhältniß:

$$8\,Fe_2O_3\,As_2O_5\,0{,}4\,Na_3AsO_4.$$

Kochende Sodalösung zerlegt Ferriarsenate schwächer als Kalilauge. Das Zersetzungsprodukt ist nicht einheitlich.

IV. Zersetzung trockner Ferriarsenate durch Lösungen von Soda bei Gegenwart von Chlorammonium.

Sodalösung zersetzte bei Gegenwart von Chlorammon ein feinpulvriges, normales Ferriarsenat in der Kälte augenblicklich unter starker Bräunung. Die Lösung, unter welcher der Niederschlag zwei Tage stand, nahm eine deutlich rote Farbe an. Durch halbstündiges Kochen wurde diese Färbung zerstört. Es schied sich ein äußerst fein verteilter bräunlicher Niederschlag aus, welcher beim Filtrieren der Lösung zum größten Teil durch das Filter lief. Der Rest des Zersetzungsproduktes wurde mit heißem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keinen Abdampfrückstand gab.

Das Zersetzungsprodukt enthielt keine Kohlensäure, aber:

0,1371 g Fe_2O_3
0,0210 g As_2O_5 (0,0283 g $Mg_2As_2O_7$)
0,0055 g Na_2O (0,0126 g Na_2SO_4).

Wird die Natronmenge wieder auf Na_3AsO_4 umgerechnet, so findet man:

0,1371 g Fe_2O_3
0,0142 g As_2O_5
0,0123 g Na_3AsO_4

oder das Molekularverhältnis:

$$14\,Fe_2O_3\,As_2O_5\,0{,}98\,Na_3AsO_4.$$

Die Substanz war stärker als im vorhergehenden Versuch aber unvollständig zersetzt. Eine einheitliche Verbindung hatte sich nicht gebildet.

V. Die direkte Fällung der Arsensäure in Form von $Mg(NH_4)AsO_4$ aus eisenoxydhaltigen Lösungen.

Bei Gegenwart der 6fachen, der zur Bildung eines neutralen Ferri-Tartarates nötigen Weinsäuremenge wurde mit der arsensauren Ammoniakmagnesia ein Teil des Eisenoxydes niedergeschlagen.

Arsensäure lässt sich aus einer mit Ferrocyankalium versetzten Lösung eisenfrei als $MgNH_4AsO_4$ fällen. Bei Gegenwart von kohlensaurem Ammon ist es nicht schwierig, das Eisenoxyd einer neutralen Lösung von Eisenammoniakalaun oder einer schwach ammoniakalischen Lösung eines sauren Ferriarsenates in Ferrocyankalium überzuführen. Die konzentrierte Lösung der nötigen Menge Cyankalium muss auf einmal zugesetzt werden. Aus nicht recht erklärlichen Gründen entzieht sich ein Teil des Eisenoxyds neutraler und basischer Ferriarsenate unter gleichen Reaktionsbedingungen der Umwandlung. Im Übrigen entstehen bei Gegenwart von Ammonkarbonat, welches nicht durch andere Ammonsalze ersetzt werden kann, unreine Niederschläge von $Mg(NH_4)AsO_4$.

Auf eine direkte Fällung der Arsensäure aus eisenhaltigen Lösungen musste verzichtet werden.

VI. Reduktion der Arsensäure und Bestimmung derselben als As_2S_3.

Es ist nicht beabsichtigt, eine Kritik der verschiedenen, zur Reduktion der Arsensäure vorgeschlagenen Verfahren zu geben. Einige orientierende Versuche stellten indessen fest, dass schweflige Säure zu langsam reduziert. Ebenso wenig vorteilhaft war ein Zusatz von unterschwefligsaurem Natron.

Dagegen bewährte sich Jodkalium als Reduktionsmittel beim Einhalten einer von Gooch[1] herstammenden Vorschrift.

[1] Zeitschrift für analytische Chemie. Jahrg. 31, S. 318.

Die Lösung des Arsenates in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) wird in einem 250 ccm Erlenmeyerkolben mit der doppelten der zur Reduktion benötigten theoretischen Menge Jodkalium versetzt. Die durch ausgeschiedenes Jod rot gefärbte Lösung wird auf 100 ccm verdünnt und nach Aufsetzen eines Doppelkugelrohres rasch auf 40 ccm eingedampft. Das Jod entweicht bis auf eine kleine Spur, welche in der rasch abgekühlten Lösung durch wenige Tropfen sehr verdünnter SO_2-Lösung reduziert wird. In die konzentrierte Lösung der arsenigen Säure wird ein rascher Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachträglich werden noch ca. 150 ccm kaltes destilliertes Wasser zugesetzt. Sobald die Fällung beendet ist, wird der Niederschlag auf ein gewogenes Filter abfiltriert, mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen und zum Schluss mit einer schwach-essigsauren Lösung von essigsaurem Ammon behandelt. Die kleine Schwefelmenge, welche sich trotz aller angewendeten Vorsicht ausgeschieden haben könnte, wird durch die übliche Extraktion mittelst rückstandfreien Schwefelkohlenstoffs entfernt.

	angewendet	erhalten		
Eisenammoniakalaun	0,4650 g	g As_2S_3	g As_2O_5	+ % As_2O_5
$Na_2HAsO_4 + 7aq$ KJ	0,6709 g = 0,2473 g As_2O_5 3,5 g	0,2654	0,2481	0,12 der Einwage

Diese Methode giebt nur bei genauem Einhalten obiger Vorschrift richtige Resultate.

Wird das Jod nicht durch Kochen vollständig entfernt, und bleibt die verdünnte jodhaltige Lösung einige Zeit stehen, ehe Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, so bildet sich die Arsensäure teilweise zurück. Fällt man nun durch Schwefelwasserstoff, so bewirkt das freie Jod eine Schwefelfällung. Das erhaltene Gemenge von Schwefel und Schwefelarsen wurde in kaltem, verdünntem Ammoniak gelöst und der rückständige Schwefel abfiltriert. Durch

Salzsäure wird aus dieser ammoniakalischen Lösung wieder das Arsensulfid gefällt. Dasselbe wurde auf gewogenem Filter gesammelt und nach Extraktion mittels Schwefelkohlenstoffes gewogen.

Angewendet: 0,5657 g $Na_2 H As O_4 + 7$ aq = 0,2230 g $As_2 S_3$
Erhalten: 0,2497 g $As_2 S_{II}$
Plus: 0,0267 g S.

Dass die überschüssige Schwefelmenge mit einer Rückbildung von Arsensäure zusammenhängt, beweist der folgende Versuch. Eine Auflösung von arseniger Säure wird mit Schwefelsäure und Stärkekleister versetzt. In dieser Lösung hält sich eine durch Jod-Jodkaliumlösung hervorgerufene Bläuung kürzere Zeit, als in einer Lösung, welche nur Schwefelsäure und Stärkekleister enthält.

Dampft man eine durch Jodkalium reduzierte Lösung auf dem Wasserbade in einer Schale ein, so erhält man keinen jodfreien Rückstand. Trotzdem verflüchtigt sich dabei ein beträchtlicher Theil der arsenigen Säure.

Angewendet: 0,5000 g $Na_2 H As O_4 + 7$ aq = 0,1843 g $As_2 O_5$
Erhalten: 0,2372 g $Mg_2 As_2 O_7$ = 0,1760 g „
Verlust: = 0,0083 g „

Im Anschlus an diese Versuche sei erwähnt, dass Arsensäure aus ihrer Lösung in rauchender Salzsäure durch eine konzentrierte Jodkaliumlösung in Form von $As J_3$ gefällt wird. Es sollte festgestellt werden, ob die Fällung vollständig sei. Der Niederschlag wurde auf einem Asbestfilter gesammelt und mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen. Da sich in dem dunklen Filtrat ein Bodensatz von $As J_3$ bildete, wurde der aussichtslose Versuch abgebrochen.

VII. Fällung der Arsensäure mittelst Schwefelwasserstoff unter Druck.

Das von Finkener bez. Le Roy W. Mc. Cay[1] zur Abscheidung des Arsens vorgeschlagene Verfahren der

[1] Zeitschrift f. analyt. Chemie. Jahrg. 26, S. 635.

Fällung der Arsensäure mittelst Schwefelwasserstoff unter Druck verdient den Vorzug vor allen anderen Trennungsmethoden. Das Filtrat des Schwefelarsens war bei allen Kontrollen stets frei von Arsen. Bezüglich der Ausführung des Verfahrens verweise ich auf die vorhandene Litteratur.[1] [2]

Die Pentasulfidniederschläge, welche nach dieser Druckmethode entstehen, enthalten überschüssigen Schwefel.[3] Derselbe ist nur teilweise in Schwefelkohlenstoff löslich. Beim Auflösen der Niederschläge in Ammoniak bleibt er zurück. Das ammoniakalische Filtrat des vollständig ausgewaschenen Schwefels wurde durch Salzsäure zersetzt. Das ausgeschiedene Sulfid wurde auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit rückstandfreiem Schwefelkohlenstoff extrahiert.

	angewend. $Na_2HAsO_4 + 6aq$ g	berechnet		gefunden				Konzentrat der Ammonial lösung.
					Überschuss	Verlust		
		g As_2S_3	g As_2S_5	g Sulfid	g As_2S_3	g As_2S_5	% As_2O_5	
1.	0,5281	0,2082	0,2624	0,2528	0,0446	0,0096	3,66	kalt konz.
2.	0,5438	0,2144	0,2702	0,2264	0,0120	0,0437	16,17	warm s. ve
3.	0,7132	0,2811	0,3543	0,3142	0,0331	0,0401	11,32	„ konz.
4.	0,7932	0,3127	0,3941	0,3734	0,0607	0,0206	5,23	„ höchst k

Bei der Auflösung der Arsenpentasulfide in Ammoniak tritt eine teilweise Zersetzung derselben ein. Dieselbe führt nicht bis zum reinen Trisulfid. Ihre Größe ist von der Temperatur und der Konzentration der Ammoniaklösung abhängig.

Es fehlt bisher ein Mittel, die durch Druck mit H_2S

[1] Schmitz-Dumont. Über die sogenannten Arsenvanadinsäuren etc. Dissertation. Berlin 1891, S. 7.

[2] Fernandez y Chàvarri. Dissertation. Halle 1886.

[3] C. Friedheim u. Michaelis. Zeitschrift für analystische Chemie. Jahrg. 34, S. 521 und folgende Seiten.

gefällte Arsensäure als Sulfid von bestimmter Zusammensetzung zur Wägung zu bringen.

VIII. Bestimmung der Arsensäure als pyroarsensaure Magnesia.

Die nach der Druckmethode erhaltenen Arsensulfide werden trocken vom Filter in ein Becherglas gebracht. Die am Filter festhaftenden Teilchen werden mit Ammoniak gelöst. Der Abdampfrückstand dieser Lösung wird ebenso wie der Hauptteil der Sulfide mit roter rauchender Salpetersäure oxydiert unter Vermeidung von allen Verlusten. In der Kälte oder beim Erwärmen auf 50° bis 70° C. löst sich der Niederschlag vollständig auf. Bei 100° C. entziehen sich stets einige Schwefelklümpchen der Auflösung. Die stark saure Lösung wird auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des sauren Geruches eingedampft. Dann werden noch einige ccm Wasser zugesetzt und wieder verdampft. Der flüssige Abdampfrückstand wurde mit 60—70 ccm $3^1/_2$ % Ammoniaks aufgenommen. Bei den Analysen war die Menge der Arsensäure und der Schwefelsäure bekannt oder konnte annähernd berechnet werden. Es war daher möglich, die freie Ammoniakmenge in den Fällungslösungen auf $2^1/_2$ % zu bringen und den richtigen Überschuss an Magnesiamixtur einzuhalten. Zu der Fällungslösung wurden circa 20 ccm Magnesiamixtur tropfenweise unter Umrühren zugesetzt. Dazu kamen noch 30 ccm absoluten Alkohols. Diese Lösung, ca. 120 ccm, blieb 48 Stunden stehen. Der Niederschlag wurde auf einem kleinen, gehärteten Filter von Schleicher & Schüll gesammelt und vollständig chlorfrei gewaschen. Als Waschwasser diente eine Lösung von 250 ccm $2^1/_2$ % Ammoniaks und 100 ccm absoluten Alkohols.

Filtrat und Waschwasser waren stets arsenfrei.

Die Friedheim'sche Angabe,[1] dass die aus schwefelsäurehaltender Lösung gefällte arsensaure Ammoniakmagnesia Schwefelsäure enthält, bestätigte sich bei allen Versuchen.

Anfangs wurde beabsichtigt, die nach der Vorschrift von C. Friedheim zweimal gefällte arsensaure Ammoniakmagnesia im Gooch-Tiegel zu sammeln und im Sauerstoffstrom zu glühen. Dies musste aufgegeben werden, weil kein zur Beheizung des sehr schweren Tiegels geeigneter Brenner beschafft werden konnte. Die Sechsbrenner schlugen durch oder rußten. Alle anderen vorhandenen Brenner gaben zu schwache Hitze.

Es wurde daher ein von Bunsen[2] und Ullgren[3] für zulässig erklärtes Verfahren der Überführung der arsensauren Ammoniakmagnesia in pyroarsensaure Magnesia einer eingehenden Untersuchung unterzogen.

Die vollständig ausgewaschene, arsensaure Ammoniakmagnesia wurde möglichst trocken gesaugt und mittels rückstandfreier Salpetersäure und reinen destillirten Wassers in das zur Fällung benutzte Becherglas zurückgebracht. Diese Lösung wurde auf dem Wasserbade konzentriert und schließlich in einem gewogenen Porzellantiegel (No. 1 Berliner Manufaktur) zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde im Luftbade zunächst eine Stunde bei 105° C. getrocknet und dann die Temperatur auf 120° C. gesteigert. Hierbei blähte sich die Masse zumeist auf. Die Temperatur wurde nun rascher auf 200° C. erhöht, und wenn dann weiße Dämpfe von Ammoniaksalzen zu entweichen anfingen, konnte das Abrauchen derselben auf dem Finkner'schen Trockenturm beendet werden. Ein Wegspritzen des Niederschlages kam dabei, wie beim Glühen, nie vor. Ebensowenig zeigte ein auftretender Knoblauchgeruch Arsenverluste an.

Die nachfolgende Tabelle giebt die Resultate einiger

[1] loco cit., S. 534.
[2] Bunsen. Liebig's Annalen, Bd. 192, 314.
[3] Ullgren. Liebig's Annalen, Bd. 69, S. 364.

	Einwage		Auswage		Ausbringen v. As_2O_3			Schwefelgehalt der geglüht $Mg_2As_2O_7$	
	g As_2O_3	g H_2SO_4	g $Mg_2As_2O_7$	Abgerundet. Tiegelgew. ohne Deckel	g	Plus über die Einwage g	Plus über die Einwage %	g $BaSO_4$	g SO_3
1.	0,4859	1,2374	0,6980	12,3190	0,4458			0,0035	0,0012
2.	0,4460	dito	0,6902	11,8570	0,4408			0,0031	0,0011
3.	0,2243	—	0,3521	12,3190	0,2249	0,0006	0,27	—	—
4.	0,2725	—	0,4269	10,2800	0,2727	0,0002	0,07	—	—
5.	0,2712	0,3871	0,4265	10,9100	0,2724	0,0012	0,44	0,0017	0,0006
6.	0,3784	0,3871	0,5935	12,1390	0,3791	0,0007	0,18	0,0005	0,0002
7.	0,2048	1,2374	0,3254	10,9100	0,2078	0,0030	1,46	0,0029	0,0010
8.	0,2197	dito	0,3491	12,1390	0,2230	0,0033	1,50	0,0032	0,0011
9.	0,3524	dito	0,5551	11,1140	0,3545	0,0021	0,60	0,0026	0,0009
10.	0,3494	dito	0,5521	10,9330	0,3526	0,0032	0,92	0,0020	0,0007
11.	0,3627	—	0,5720	12,1390	0,3653	0,0026	0,71	—	—
12.	0,3459	—	0,5458	11,8570	0,3486	0,0027	0,78	—	—
13.	0,3504	1,2	a. 0,5553	15,8660	0,3547	0,0043	1,23	nicht bestimmt	
			b. 0,5531	12,3190	0,3533	0,0029	0,83	„	„
14.	0,3792	dito	a. 0,6044	16,3602	0,3860	0,0068	1,79	„	„
			b. 0,6004	11,8570	0,3835	0,0043	1,13	„	„
15.	0,3634	1,2374	0,5710	10,9100	0,3648	0,0014	0,39	„	„
16.	0,3591	dito	0,5672	12,1390	0,3623	0,0032	0,89	„	„
17.	0,3586	0,6187	0,5633	11,1140	0,3598	0,0012	0,33	„	„
18.	0,3552	—	0,5562	12,1390	0,3553	0,0001	0,03	—	—
19.	0,3478	—	0,5446	11,8570	0,3478	0,0000	0,00	—	—
20.	0,3492	1,2	0,5485	12,1390	0,3504	0,0012	0,34	nicht bestimmt	
21.	0,3522	dito	0,5521	11,8570	0,3526	0,0004	0,11	dito	
22a.	0,4938	—	0,7760	12,1390	0,4956	0,0018	0,36		
22b.	0,4938	—	0,7642	dito	0,4881	0,0057 Verlust	1,15		
23a.	0,3572	—	0,5594	11,8560	0,3573	0,0001	0,03		
23b.	0,3572	—	0,5588	dito	0,3569	0,0003 Verlust	0,08		

nach dieser Methode ausgeführten Arsensäurebestimmungen wieder.

Die darin für $Mg_2 As_2 O_7$ angegebenen Zahlen sind die unter den Versuchsbedingungen nach mehrfach wiederholtem, zweistündigem Glühen erhaltenen konstanten Gewichte.

Es wurde bei aufgelegtem Deckel über einem Teklubrenner gewöhnlicher Größe geglüht.

Bei sämtlichen Versuchen, ausgenommen No. 22, wurden genau 20 ccm Magnesiummixtur aus einer Bürette in die Fällungslösung getropft.

1. und 2. Versuch. 20 ccm Magnesiamixtur fällten maximal 0,44 g $As_2 O_3$ oder 0,51 g $As_2 O_5$. Da sich hierbei ein Teil der Arsensäure leicht der Fällung entziehen konnte, so wurden nie mehr als 0,38 g $As_2 O_3$ oder 0,44 g $As_2 O_5$ für die Versuche eingewogen. Bei den Versuchen 6 und 14 waren die Filtrate der arsensauren Ammoniakmagnesia vollkommen arsenfrei.

3., 4., 5. und 6. Versuch. Durch dieselben sollte konstatiert werden, ob im Allgemeinen eine doppelte Fällung der Arsensäure notwendig sei. Die Annäherung an das richtige Resultat ist so groß, besonders bei den höheren Einwagen, dass die doppelte Fällung überflüssig erscheint. Ausserdem sind die bei Versuch 5 und 6 konstatierten Schwefelsäuremengen sehr gering.

7., 8., 9. und 10. Versuch. Hierbei wurden überraschend hohe Resultate gefunden. Dieselben konnten zunächst nicht erklärt werden. Die geringen Mengen Schwefelsäure, welche in den Glühprodukten enthalten waren, konnten den Überschuss nicht verursachen. Die Fällung war ganz langsam bewirkt worden. Basische Salze konnten ebensowenig wie bei den Versuchen 3, 4, 5 und 6 entstanden sein.

11. und 12. Versuch. Solche Übergewichte der $Mg_2 As_2 O_7$ über die theoretische Menge wurden auch hier

erhalten. Die Arsensäure wurde aus **schwefelsäurefreier** Lösung gefällt.

13a. und 14a. Versuch. Das auffällige, hohe Resultat der Versuche ist unzweifelhaft durch das hohe Gewicht der Tiegel hervorgerufen.

13b. und 14b. Versuch. Nach dem Überschütten in leichtere, gewogene Tiegel nehmen die Glührückstände der vorstehenden Versuche beim Glühen noch bedeutend an Gewicht ab. Die kleineren Zahlen sind auf die ursprünglichen umgerechnet.

15., 16. und 17. Versuch. Auch hier wurden im leichteren Tiegel niedrigere Glührückstände erhalten.

Es wurde nachgewiesen, dass die filtrierte Magnesiamixtur frei von Kieselsäure war. Das zum Lösen der $Mg(NH_4)AsO_4$ benutzte Wasser und ebenso die Salpetersäure ließen, in größeren Mengen verdampft, keinen wägbaren Glührückstand.

Der Fehler konnte daher einzig im Glühprozesse liegen. Die Hitze der Teklubrenner war bei den verunglückten Versuchen zu schwach gewesen, alle flüchtigen Substanzen auszutreiben. In einem Glühprodukte wurde auch eine wenig deutliche Reaktion auf Stickoxyde erhalten.

18., 19., 20., 21., 22a. und 23a. Versuch. Die Teklubrenner wurden sorgfältig gereinigt. Die Tiegel wurden teilweise durch leichtere ersetzt. Für das Glühen wurden nicht mehr Thondreiecke, sondern Platindrahtdreiecke verwendet. Die Versuche zeigen, dass unter den neuen Versuchsbedingungen die Resultate vollständig genügen. Bei Entwicklung größerer Hitze tritt der Einfluss des Tiegelgewichtes auf das Resultat zurück.

In der salpetersauren Lösung der einmal gefällten, schwefelsäurefreien, arsensauren Ammoniakmagnesia ist das Verhältnis von MgO zu As_2O_5 genau 2 : 1*). Die aus

*) Vergl. Hugo Neubauer, Dissertation, Rostock, ... bez. Zeitschrift für anorganische Chemie 1893, S. 258, B.

schwefelsäurehaltiger Lösung gleichfalls durch einmalige Fällung erhaltenen Niederschläge weichen in ihrer Zusammensetzung so wenig von diesem Verhältnis ab, dass sie zumeist nicht doppelt gefällt werden müssen. Auszunehmen sind die Fälle, wo in den Fällungslösungen die Schwefelsäuremengen das in den Versuchen eingehaltene Verhältnis zur Arsensäure überschreiten.

Die Prüfung der Glühprodukte auf Orthoarsensäure nach der Tollens'schen Reaktion[1] mittels Silbernitrat giebt wegen der ähnlichen Färbung von Silber-, Pyro- und Orthoarsenat keinen sichern Aufschluss über die Reinheit derselben.

22b. Versuch. Derselbe zeigt, dass beim Glühen über dem Gebläse bei aufgelegtem Deckel in fünf Minuten große Mengen Arsensäure reduziert werden und sich deshalb verflüchtigen.[2]

23b. Versuch. Beim Glühen über dem Gebläse ohne aufgelegten Deckel geht das Gewicht der $Mg_2As_2O_7$, welches über dem Teklubrenner konstant blieb, nur um wenige $^1/_{10}$ mg, aber deutlich, zurück.

Analytische Methoden.

Nach diesen Vorversuchen wurde für die Untersuchung der Ferriarsenate folgende Methode gewählt.

Aus der salzsauren Lösung dieser Verbindungen wird das Arsen mittels Schwefelwasserstoff unter Druck abgeschieden. Dasselbe wird als pyroarsensaure Magnesia gewogen und dabei werden die den Versuchen 18—23 zu Grunde liegenden Bedingungen genau eingehalten.

Das Filtrat des Arsensulfides wird stark konzentriert, durch Salpetersäure oxydiert und zur Verjagung der

[1] Zeitschrift für analytische Chemie. Jahrg. 22, S. 426.

[2] Vergl. O. Brunck. Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd. Zeitschrift für analytische Chemie. Jahrg. 34, S. 171.

Salpetersäure zur Trockne eingedampft. Aus dieser Lösung wird das Eisenoxyd, zum Zweck seiner gewichtsmäßigen Bestimmung, durch Ammoniak in Kochhitze gefällt.

Nach Zusatz einer kleinen Menge kalifreien, oxalsauren Ammons wird das Filtrat davon fast zur Trockne eingedampft. Die von abgeschiedenem Calciumoxalat abfiltrierte Lösung wird in einer Platinschale vollständig eingedampft. Nach dem Abrauchen der Ammoniaksalze werden die zurückgebliebenen Alkalien in Form ihrer neutralen Sulfate gewogen.

Bei der Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff unter Druck in Kochhitze werden auch die besten Kaliflaschen durch die starke Salzsäure der Fällungslösung angegriffen. Ein solche Flasche, welche vorher mit starker Salzsäure gereinigt worden war, gab bei der ersten Benutzung ab:

0,0004 g Rückstand
0,0012 g Fe_2O_3, Al_2O_3
0,0113 g Sulfate v. K u. Ca.

Nach längerem Gebrauch der Flasche ergaben zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Kontrollbestimmungen die Menge des ausgezogenen Alkalis zu

i. Mittel 0,0037 g K_2SO_4 { 0,0029 g K_2SO_4 / 0,0045 g „ / 0,0036 g „

Die Alkalienmenge hält sich ziemlich konstant, weil von Zeit zu Zeit im Innern der Flasche Glasteilchen absplittern. Die dadurch freigelegte unzersetzte Glasmasse giebt neue Mengen Alkali ab.

Bei den Analysen wurde infolge dieser Kontrollbestimmungen an den betreffenden Stellen abgezogen:

0,0006 g Fe_2O_3, Al_2O_3
0,0037 g K_2SO_4

Beleganalysen.

I. Gemenge:

0,2500 g reines Eisen
0,3454 g As_2O_3
0,0157 g Na_2CO_3
0,6111 g

0,3583 g — 0,0006 g = 0,3577 g Fe_2O_3 = 0,2504 g Fe
0,5412 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3457 g As_2O_3
0,0260 g — 0,0037 g = 0,0223 g Na_2SO_4 = 0,0097 g Na_2O.

Gefunden:	Berechnet:
Fe = 40,97 %	40,91 %
As_2O_3 = 56,57 %	56,52 %
Na_2O = 1,59 %	1,51 %
CO_2 = 0,87 % Diff.	1,06 %
100,00 %	100,00 %

II. Substanz A = 1,3070 g
0,6002 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,4453 g = 34,07 % As_2O_5
0,5037 g Fe_2O_3 = 38,54 % Fe_2O_3
0,0020 g Na_2SO_4 = 0,0009 g = 0,07 % Na_2O.

III. Substanz A = 0,9557 g
0,4351 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3228 g = 33,77 % As_2O_5
0,3687 g Fe_2O_3 = 38,58 % Fe_2O_3
0,0010 g Na_2SO_4 = 0,0004 g = 0,04 % Na_2O.

IV. Substanz A = 0,9283 g
0,0821 g $BaSO_4$ = 0,0282 g = 3,04 % SO_3.

V. Substanz A = 0,7028 g
0,0613 g $BaSO_4$ = 0,0211 g = 3,00 % SO_3.

VI. Substanz B = 1,1866 g
0,0198 g Na_2SO_4 = 0,0087 g = 0,73 % Na_2O.

VII. Substanz B = 1,0751 g
0,0163 g Na_2SO_4 = 0,0071 g = 0,66 % Na_2O.

Es war nicht möglich, den Wassergehalt der durch Fällung von arsensaurem Natron mittels Eisenammoniakalaun erhaltenen Ferriarsenate nach Zusatz von Bleioxyd oder wolframsaurem Natron als Glühverlust

zu bestimmen. Diese Verbindungen enthalten Ammoniaksalze, welche sich dabei verflüchtigen. Sie sind im übrigen nie frei von Papierfasern zu erhalten, welche beim Glühen das Ferriarsenat reduzieren.

Der Wassergehalt der Verbindungen wurde deshalb nur als Differenz bestimmt.

Präparativer Teil.

I. Einwirkung einer Dinatriumarsenatlösung auf eine Lösung von Eisenammoniakalaun.

A. Arsensaures Natron in mässigem Überschuss.

Die Fällungslösungen haben mittlere Konzentration. Die kalte Lösung des Alauns wird unter Umrühren in die des Dinatriumarsenats eingetropft. Alle für diese und spätere Präparate angewendeten Salze sind durch mehrfache Krystallisationen gereinigt.

1. Versuch.

2,4 Mol. $Na_2HAsO_4 + 7$ aq.

1,0 Mol. Eisenammoniakalaun.

Im Moment der Berührung beider Lösungen entsteht ein bräunlicher Niederschlag, dessen Farbe aber sofort ins gelbliche umschlägt. Derselbe bleibt 24 Stunden unter der stark sauren Flüssigkeit stehen und wird dann abfiltriert. Das Filtrat ist schwach gelblich gefärbt, giebt eine deutliche Reaktion auf Arsensäure und Eisenoxyd und enthält sehr viel Schwefelsäure. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit kaltem Wasser unter Benutzung der Mariotteflasche ausgewaschen, bis er vollkommen frei von Schwefelsäure wird. Bei dieser Behandlung zersetzt er sich besonders an der Oberfläche, unter schwacher Rotfärbung, indem er Arsensäure abgiebt. Das lufttrockene Präparat wurde analysiert.

Substanz: 1,0080 g

0,5546 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,4115 g = 40,82 % As_2O_5.

Substanz: 1,0286 g

0,2882 g Fe_2O_3 = 28,01 % Fe_2O_3

0,0101 g Na_2SO_4 = 0,0044 g = 0,43 % Na_2O.

In Quecksilber-, Kupfer- und anderen Arsenaten und Phosphaten, welche auf analogem Wege erhalten wurden, sind solche Alkaligehalte verschiedentlich nachgewiesen worden, im Ferriarsenat aber erst hiermit. Berücksichtigt man ihn nicht, so scheint das Präparat normal zusammengesetzt zu sein.

28,01 % Fe_2O_3
40,82 % As_2O_5
31,17 % H_2O Diff.
100,00 %

28,01 : 160 = 0,175
40,82 : 230 = 0,177
31,17 : 18 = 1,732

175 : 177 : 1732 = 1 : 1,011 : 9,89.

Eine Verbindung von der Formel:

Fe_2O_3, As_2O_5, 10 H_2O

erfordert:

Berechnet:	Gefunden:
Fe_2O_3 = 28,07 %	28,01 %
As_2O_5 = 40,35 %	40,82 %
H_2O = 31,58 %	31,17 %
100,00 %	100,00 %

2. Versuch.

4 Mol. $Na_2HAsO_4 + 7$ aq.

1 Mol. Eisenammoniakalaun.

Dieser Versuch sollte entscheiden, ob das Natron in einem solchen Niederschlage chemisch gebunden oder nur mechanisch zurückgehalten sei. Der analog dem Präparat 1 ausgefällte Niederschlag wurde abfiltriert und dann in einer Flasche mehrfach mit kaltem Wasser ausgeschüttelt. Die Flüssigkeit wurde nach dem Absetzen des Niederschlages durch Abhebern entfernt. Nach sechsfacher

Wiederholung dieses Verfahrens wusch ich den Niederschlag auf dem Filter frei von Schwefelsäure. Nach dem Trocknen an der Luft hatte er eine gelbe Farbe und wurde in dieser Beschaffenheit analysiert.

Substanz: 1,0912 g

0,3072 g Fe_2O_3 = 28,15 % Fe_2O_3
0,5954 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,4417 g = 40,48 % As_2O_5
0,0125 g Na_2SO_4 = 0,0055 g = 0,50 % Na_2O.

Das Natron kann durch Auswaschen nicht entfernt werden.

Die Zusammensetzung der beiden Präparate ist fast genau gleich. In beiden Fällen wurde im Filtrat bis zum Schluss des Auswaschens Arsensäure nachgewiesen. Die Fällungslösung war sauer. Es ist daher am wahrscheinlichsten, dass diese Verbindungen saures arsensaures Natron enthalten.

In diesem und allen nicht besonders ausgenommenen Fällen wird daher der Natrongehalt der Verbindungen auf NaH_2AsO_4 umgerechnet.

28,15 % Fe_2O_3
38,82 % As_2O_5
30,38 % H_2O Diff.
2,65 % NaH_2AsO_4

100,00 %

28,15 : 160 = 0,176
38,82 : 230 = 0,169
30,38 : 18 = 1,689

176 : 169 : 1689 = 1,04 : 1,00 : 10,00.

Die natronfreie Substanz ist ein Zersetzungsprodukt und enthält 1,66 % Arsensäure weniger, als dem normalen Verhältnis von Eisenoxyd und Arsensäure entspricht.

In diesem Präparate wurde nachträglich noch Ammoniak qualitativ nachgewiesen, aber nicht bestimmt.

3. Versuch.

4 Mol. $Na_2HAsO_4 + 7$ aq
1 Mol. Eisenammoniakalaun.

Der Niederschlag stand 8 Tage unter der mäßig kon-

zentrierten Fällungslösung. Letztere war deutlich sauer, aber fast farblos und enthielt Eisenoxyd und Arsensäure. Der körnige Niederschlag wurde auf einem gehärteten Filter gesammelt. Es war nun möglich, den Niederschlag stark aufzurühren, ohne dabei das Filter zu zerreißen. Die Mutterlauge läuft bei dieser Behandlung rasch und vollständig ab. Die breidicken Niederschläge halten, wenn sie nicht erschüttert werden, auf dem Filter große Flüssigkeitsmengen zurück. Der feuchte Rückstand wurde auf dem Filter wieder in Wasser suspendiert und dieses entfernt. Das Präparat wurde dieser Behandlung so lange unterworfen, als das Filtrat noch eine Reaktion auf Schwefelsäure gab. Circa $^1/_4$ des früher nothwendigen Wasserquantums genügte, um den Niederschlag vollständig auszuwaschen. Zersetzungserscheinungen traten dabei nicht auf. Das Präparat trocknete an der Luft zwischen Lagen von Filtrierpapier, welche mehrfach gewechselt wurden, zu einer hellgelblichen, zerreiblichen Masse ein. Nach den Pulvern wurde es analysiert.

Substanz: 1,1866 g

0,3224 g Fe_2O_3 = 27,17 % Fe_2O_3

0,0183 g Na_2SO_4 = 0,0080 g = 0,67 % Na_2O.

Substanz: 0,9777 g

0,5453 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,4046 g = 41,38 % As_2O_5

Substanz: 0,9311 g

2,78 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 0,0047 g = 0,51 % NH_3.

Natron- und Ammoniakgehalt der Verbindung werden als saure Arsenate $(NH_4)H_2AsO_4$ und NaH_2AsO_4 berechnet.

27,17 % Fe_2O_3
35,45 % As_2O_5
4,77 % $(NH_4)H_2AsO_4$
3,54 % NaH_2AsO_4
29,07 % H_2O (Diff.)
100,00 %

$$27{,}17 : 160 = 0{,}170$$
$$35{,}45 : 230 = 0{,}154$$
$$4{,}77 : 159 = 0{,}030$$
$$3{,}54 : 164 = 0{,}022$$
$$29{,}07 : 18 = 1{,}615$$
$$170 : 154 : 30 : 22 : 1615 = 1{,}1 : 1{,}0 : 0{,}19 : 0{,}14 : 10{,}46.$$

Unter dieser Voraussetzung fehlen der natron- und ammoniakfreien Substanz 3,62 % Arsensäure zur Bildung der normalen Verbindung. Das ist fast genau die Arsensäuremenge (3,45 %), welche durch Ammoniak gebunden ist. Das Präparat hat scheinbar die Zusammensetzung des neutralen Ferriorthoarsenats, wenn sein Ammoniakgehalt nicht berücksichtigt wird.

Die Alkalien können aber auch als neutrale Arsenate Na_2HAsO_4 und $(NH_4)_2HAsO_4$ berechnet werden. Das Verhältnis von Arsensäure zu Eisenoxyd nähert sich dann dem normalen. Durch das Experiment konnte nicht entschieden werden, welche Verbindungen hier vorlagen. Ich stellte der Vollständigkeit halber die für die Verbindung $Fe_2O_3, As_2O_5, 10\,H_2O$; $0{,}06\,Na_2HAsO_4$; $0{,}09\,(NH_4)_2HAsO_4$ berechneten Zahlen neben die von mir gefundenen.

	Gefunden:		Berechnet:
Fe_2O_3	27,17 %		26,81 %
As_2O_5	38,41 %		38,54 %
Na_2HAsO_4	1,97 %		1,88 %
$(NH_4)_2HAsO_4$	2,64 %		2,61 %
H_2O	29,81 %	Diff.	30,16 %
	100,00 %		100,00 %

B. Lösungen im Verhältnis von 2 Mol. $Na_2HAsO_4 + 7\,aq$ auf 1 Mol. Eisenammoniakalaun.

Die Lösung des Dinatriumarsenates wird in die des Alauns unter Umrühren eingetropft. Die Niederschläge werden nach der bei Versuch 3 beschriebenen Methode isoliert.

4. Versuch.

Fällung bei gewöhnlicher Temperatur.

Das erhaltene Präparat ist heller als Nr. 3 und wird lufttrocken analysiert.

Substanz: 1,0950 g

0,3019 g Fe_2O_3 = 27,57 % Fe_2O_3
0,6369 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,4725 g = 43,15 % As_2O_5
0,0123 g Na_2SO_4 = 0,0054 g = 0,49 % Na_2O.

Substanz: 1,2727 g

2,17 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 0,0037 g = 0,29 % NH_3.

Natron und Ammoniak können in diesem Falle nur als NaH_2AsO_7 und $NH_4H_2AsO_4$ berechnet werden.

27,57 % Fe_2O_3
39,37 % As_2O_5
27,76 % H_2O Diff.
2,59 % NaH_2AsO_4
2,71 % $NH_4H_2AsO_4$
100,00 %

27,57 : 160 = 0,172
39,37 : 230 = 0,171
27,76 : 18 = 1,542
2,59 : 164 = 0,016
2,71 : 159 = 0,017

172 : 171 : 1542 : 16 : 17 = 1 : 1 : 9 : 0,1 : 0,1.

Es ist also neutrales, orthoarsensaures Eisenoxyd entstanden, welches saures Ammon- und Natronarsenat enthält und der Formel

$Fe_2O_3 . As_2O_5 . 9H_2O$; $0{,}1(NH_4)H_2AsO_4$ $0{,}1NaH_2AsO_4$

entspricht.

	Gefunden:	Berechnet:
Fe_2O_3	27,57 %	27,38 %
As_2O_5	39,37 %	39,36 %
H_2O	27,76 % (Diff.)	27,73 %
NaH_2AsO_4	2,59 %	2,81 %
$(NH_4)H_2AsO_4$	2,71 %	2,72 %
	100,00 %	100,00 %

5. Versuch.

Fällung bei 1° C.

Es wird anfangs mit eiskaltem Wasser, später mit solchem von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen. Die Farbe des Niederschlages ändert sich während des Auswaschens nicht. Die Fällungslösung reagiert deutlich sauer. Das lufttrockene Präparat ist sehr hellgelb.

Substanz: 1,0850 g

0,2937 g Fe_2O_3 = 27,07 % Fe_2O_3
0,6319 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,4688 g = 43,20 % As_2O_5
0,0087 g Na_2SO_4 = 0,0038 g = 0,35 % Na_2O.

Substanz: 1,6558 g

1,23 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 0,0021 g = 0,13 % NH_4

Fe_2O_3	27,07 %
As_2O_5	41,15 %
NaH_2AsO_4	1,85 %
$(NH_4)H_2AsO_4$	1,21 %
H_2O	28,72 % Diff.
	100,00 %

27,07 : 160 = 0,169
41,15 : 230 = 0,179
28,72 : 18 = 1,596
1,85 : 164 = 0,011
1,21 : 159 = 0,008

169 : 179 : 1596 : 11 : 8 = 1,0 : 1,06 : 9,44 : 0,06 : 0,05.

Das Präparat enthält neben dem neutralen auch saures orthoarsensaures Eisenoxyd, vielleicht $2Fe_2O_3 3As_2O_5$, da die an Eisenoxyd gebundene Arsensäuremenge 2,24 % über dem normalen Verhältnis liegt. Der Natron- und Ammoniak-Gehalt ist zurückgegangen, indessen noch nicht verschwunden.

Nach den 4 ersten Versuchen schien die Reaktion hauptsächlich im Sinne der folgenden Gleichung zu verlaufen:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2\,Na_2HAsO_4 = Fe_2O_3 . As_2O_5 + 2\,Na_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Dieser Niederschlag ist gelblich gefärbt.

Bei verschiedenen Fällungen entstand indessen zunächst ein weißer, unbeständiger Niederschlag, anscheinend das sekundäre Ferriorthoarsenat nach folgender Gleichung:

$$2\,Fe_2(SO_4)_3 + 6\,Na_2HAsO_4 = 3\,Na_2SO_4 + 2\,Fe_2O_3 . 3\,As_2O_5 . 3\,H_2O.$$

Es ist nicht uninteressant, dass unter den Bedingungen dieses Versuches ein Teil der sauren Verbindung vor der Zersetzung geschützt wird.

6. Versuch.

Fällung der Präparate aus mit Schwefelsäure angesäuerter Alaunlösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Es entstand ein schwerer Niederschlag von dunklerer Farbe. Derselbe legte sich so dicht an das Filter an, dass dasselbe äußerst langsam filtrierte. Das an der Luft zwischen Lagen von Filtrierpapier getrocknete, bräunliche Präparat war frei von Schwefelsäure, enthielt aber Ammoniak.

Substanz: 2,0450 g

$$3{,}02\ \text{ccm}\ \frac{n}{10}\,HCl = 0{,}0051\ g = 0{,}25\ \%\ NH_3.$$

Auch auf diesem Wege gelang es nicht, alkalifreie Präparate zu erhalten.

C. Dinatriumarsenat in grossem Überschuss.

7. Versuch.

100 g (32 Mol.) $Na_2HAsO_4 + 7$ aq.

10 g (1 Mol.) Eisenammoniakalaun werden je in 500 ccm Wasser gelöst und diese Lösungen auf 8 ° C. abgekühlt. Die Alaunlösung wird in die des Dinatriumarsenats unter Umrühren und Kühlen eingetropft. Es fällt ein flockiger, rötlicher Niederschlag aus. Die Flüssigkeit reagiert auch nach längerem Stehen deutlich basisch. Dieselbe ist an-

fangs hellgelblich. Nach einigem Stehen bildet sich über dem Niederschlage eine dunkelgelbe Zone, welche durch Auflösung desselben entsteht. Infolge seiner schleimigen Beschaffenheit lässt sich der Niederschlag auch bei Verwendung der Saugpumpe schlecht filtrieren und auswaschen. Die schwefelsäurefreie Substanz wird auf einem Thonteller getrocknet. Das Pulver der stückigen, lufttrocknen Masse wog knapp 1,5 g.

Substanz: 0,6978 g

0,1912 g Fe_2O_3 = 27,40 % Fe_2O_3
0,4189 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3108 g = 44,54 % As_2O_5
0,1460 g Na_2SO_4 = 0,0638 g = 9,14 % Na_2O.

Substanz: 0,5504 g

1,62 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 0,0027 g = 0,50 % NH_3.

Da die Reaktion der Fällungslösung basisch ist, so müssen ohne Zweifel die Alkalien als sekundäre Salze berechnet werden.

Fe_2O_3	27,40 %
As_2O_5	25,90 %
Na_2HAsO_4	26,83 %
$(NH_4)_2HAsO_4$	2,59 %
H_2O Diff.	17,28 %
	100,00 %

27,40 : 160 = 0,171
25,90 : 230 = 0,113
26,83 : 186 = 0,144
2,59 : 174 = 0,015
17,28 : 18 = 0,960

171 : 113 : 144 : 15 : 960 = 1,51 : 1,00 : 1,27 : 0,13 : 8,50
3,02 : 2,00 : 2,54 : 0,26 : 17,0.

Dies entspricht einer Verbindung:

$3\,Fe_2O_3\,2\,As_2O_5\,17\,H_2O + 2{,}5\,Na_2HAsO_4 + 0{,}25\,(NH_4)_2HAsO_4$.

	Gefunden:	Berechnet:
Fe_2O_3	= 27,40 %	27,36 %
As_2O_5	= 25,90 %	26,22 %
Na_2HAsO_4	= 26,83 %	26,50 %
$(NH_4)_2HAsO_4$	= 2,59 %	2,48 %
H_2O	= 17,28 % Diff.	17,44 %

Bei einem zweiten fast gleichen Versuche reagierten bei gewöhnlicher Temperatur 40 Mol. Dinatriumarsenat mit 1 Mol. Eisenammoniakalaun zusammen. Obwohl hier der Überschuss des Dinatriumarsenats größer als im vorhergehenden Versuch ist, so reagierte die Fällungslösung doch undeutlich sauer. Der Niederschlag wurde sehr lange ausgewaschen und nicht trocken isoliert. Das Ammoniak wurde nicht bestimmt.

Die Analyse ergab:

0,0592 g Fe_2O_3
0,1195 g $Mg_2As_2O_7$
0,0429 g Na_2SO_4.

Dies entspricht:

0,0592 g Fe_2O_3
0,0539 g As_2O_5
0,0561 g Na_2HAsO_4

oder dem Molekularverhältnis:

$$3{,}15\,Fe_2O_3 : 2{,}0\,As_2O_5 : 2{,}57\,Na_2HAsO_4,$$

welches mit dem oberen genügend übereinstimmt.

Wenn auch dieses Doppelsalz etwas in Wasser löslich ist, so scheint es doch die Ursache des Alkaligehaltes der Niederschläge zu sein.

D. Eisenammoniakalaun im Überschuss.

8. Versuch.

1 Mol. Dinatriumarsenat.
8 Mol. Eisenammoniakalaun.

Die Lösung des arsensauren Natrons wird zur Alaunlösung unter Umrühren zugetropft. Die dunkelrote Lösung trübt sich erst nach sehr starkem Verdünnen und setzt

nach einigem Stehen einen flockigen, bräunlichen Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltriert und kalt mittelst der Mariotteflasche ausgewaschen, bis im Filtrat die Reaktion auf Schwefelsäure verschwindet. Darauf wird er mit Wasser ausgekocht. Das Wasser nimmt Schwefelsäure auf und wird stark sauer. Die Flüssigkeit wird dekantiert und der Niederschlag noch zweimal mit frischem Wasser ausgekocht. Der vollständig ausgewaschene, lufttrockene Niederschlag hat eine gelbbraune Farbe.

Substanz: 1,3070 g

0,5037 g Fe_2O_3 = 38,54 % Fe_2O_3
0,6002 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,4453 g = 34,07 % As_2O_5
0,0015 g Na_2SO_4 = 0,0006 g = 0,05 % Na_2O.

Substanz: 0,7028 g

0,0613 g $BaSO_4$ = 0,0211 g = 3,00 % SO_3.

Substanz: 1,0755 g

0,73 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 0,0012 g = 0,11 % NH_3.

Die Spuren von Natron und Ammoniak werden nicht bei der Berechnung der Formel berücksichtigt, da es unsicher ist, an welche Säure sie gebunden sind. Das Eisenoxyd wird an Arsensäure und Schwefelsäure so vertheilt, dass es mit beiden Säuren Salze gleicher Sättigungsstufe bildet. Dafür kommen nur die Verbindungen $Fe_2O_3 . 2SO_3 . 7H_2O$ Amarantit und $3Fe_2O_3 2As_2O_5 . 16{,}5H_2O$ in Frage.

Berechnet man die erste Verbindung nach ihrem SO_3-Gehalt und bindet den Rest des Eisenoxydes an Arsensäure und Wasser, so kommt man zur folgenden Aufstellung:

Fe_2O_3	35,54 %
As_2O_5	34,07 %
H_2O	21,87 %
$Fe_2O_3 . 2SO_3 . 7H_2O$	8,36 %
Na_2O	0,05 %
NH_3	0,11 %
	100,00 %

$$35{,}54 : 160 = 0{,}222$$
$$34{,}07 : 230 = 0{,}148$$
$$21{,}87 : 18 = 1{,}215$$
$$8{,}36 : 446 = 0{,}019$$
$$222 : 148 : 1215 : 19 = 3 : 2 : 16{,}5 : 0{,}253.$$

Für die Substanz lässt sich die Formel bilden:

$$(3\,Fe_2O_3\,2\,As_2O_5\,16.5\,H_2O) + 0{,}253\,(Fe_2O_3\,2\,SO_3\,7\,H_2O).$$

	Gefunden:	Berechnet:
Fe_2O_3 =	35,54 %	35,56 %
As_2O_5 =	34,07 %	34,07 %
H_2O Diff. =	21,87 %	22,01 %
$Fe_2O_3\,2\,SO_3\,7\,H_2O$ =	8,36 %	8,36 %
Na_2O =	0,05 %	—
NH_3 =	0,11 %	—
	100,00 %	100,00 %

Die von G. Franceschi aufgestellten Gleichungen treffen für die Reaktion von Eisenammoniakalaun mit Dinatriumarsenat nicht zu.

Beim Vermischen der Lösungen reinen Dinatriumarsenates und reinen Eisenammoniakalauns bilden sich nie reine, einheitliche Ferriarsenate. Die Verbindungen sind stets natron- und ammoniakhaltig.

Sowohl bei großem Überschuss von Dinatriumarsenat, wie Alaun, entstehen hochbasische Verbindungen, in denen das Ferriarsenat $3\,Fe_2O_3\,2\,As_2O_5$ enthalten ist.

Wurde die Alaunlösung zu einem geringen Überschuss von Dinatriumarsenat zugefügt, so enthielten auch die ganz sorgfältig isolierten Niederschläge basische Verbindungen. Giebt man die Dinatriumarsenatlösung zur Alaunlösung, so ist die alkalifreie Substanz das neutrale Ferriorthoarsenat. Arbeitet man dabei in der Kälte, so erhält man sogar saurere Ferriarsenate. Die Niederschläge werden nicht reiner, wenn man die Alaunlösung mit wenig Schwefelsäure ansäuert.

Das neutrale, durch Fällung erhaltene, Ferriorthoarsenat ist ein feines, hellgelbes, wasserunlösliches Pulver.

Dasselbe wird langsam durch kaltes, rascher durch kochendes Wasser zersetzt. Es löst sich in Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, verdünnter Arsensäure und Phosphorsäure. Die beiden letzteren Lösungen zersetzen sich teilweise beim Kochen oder Verdünnen.

Wenn eine konzentrierte Arsensäurelösung mehr als doppelt so viel As_2O_5 enthält, als das Gewicht des Präparates beträgt, so scheidet die Auflösung sofort oder nach kurzem Stehen einen schweren, weißgrünen Niederschlag ab.

Von konzentriertem Ammoniak wird neutrales und saures Ferriarsenat rasch und vollständig, basisches Ferriarsenat nicht oder nur teilweise mit blutroter Farbe gelöst. Gelbliche ammoniakalische Lösungen entstanden nur aus unreinen Präparaten, z. B. bei Gegenwart von Dinatriumarsenat oder Chlorammon.

Kalte oder kochende Silbernitratlösung wirkt nicht auf Ferriarsenate ein.

Dagegen werden die sauren und normalen Verbindungen schon in der Kälte, rascher in der Wärme, durch Lösungen von Ammonium- oder Natriumacetat zersetzt. Es ist kein Zweifel, dass sich P. Kotschoubey bei seinen Untersuchungen geirrt hat.

Mit den ammoniakalischen Lösungen der Ferriarsenate sowie mit den Flüssigkeiten, in denen sich die Niederschläge bei Überschuss von Na_2HAsO_4 gebildet hatten, gaben Ferrocyankalium und Rhodankalium keine Reaktion auf Eisenoxyd. Dieselbe trat erst nach dem Zusatz überschüssiger Salzsäure auf.

Durch Reduktion eines trocknen, neutralen Niederschlags mittels Wasserstoffgas bei ca. 500° C. entstand unter Verflüchtigung von Arsen ein Gemenge von Eisen und eines Eisenarsenides. Ersteres konnte mittels Salzsäure oder des Magneten unvollkommen von letzterem getrennt werden.

Durch Zusammenschmelzen eines neutralen Ferri-

arsenates mit Cyankalium bildete sich ein metallischer Rückstand.

Derselbe enthielt in

0,2350 g Substanz

0,1455 g Fe_2O_3 = 0,1019 g Fe_2O_3

0,2773 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,1342 g As_2O_5

43,36 % Fe

57,10 % As

100,46 %.

Dies entspricht dem Molekularverhältnis

1,016 Fe : 1,00 As.

Während des Reduktionsvorganges hatte sich viel Arsen verflüchtigt.

II. Das vierbasische Ferriarsenat.

Vierbasisches arsensaures und phosphorsaures Kupferoxyd entsteht verhältnismäßig leicht durch Auswaschen mit kaltem Wasser aus den entsprechenden, durch Fällung erhaltenen, dreibasischen Salzen.[1] [2] Auch die normalen Ferriarsenate werden durch Wasser zersetzt. Die Reaktion ist aber viel unvollständiger.

9. Versuch.

1 Mol. Eisenammoniakalaun wird in eine Lösung von 2,8 Mol. Dinatriumarsenat eingetropft. Der Niederschlag wird zwei Wochen lang mittels der Mariotteflasche mit kaltem Wasser ausgewaschen und schließlich 1 Stunde mit Wasser ausgekocht. Der Niederschlag giebt dauernd Arsensäure ab. Eine Endreaktion tritt nicht ein. Das an der Luft getrocknete Präparat hatte eine gelblich-rötliche Farbe.

---

[1] A. Hirsch, Arsenate des Kupfers. Dissertation. Halle. 1890.

[2] J. Steinschneider, Phosphate des Kupfers. Dissertation. Halle. 1890.

Substanz: 0,5327 g

0,1710 g Fe_2O_3 = 32,10 % Fe_2O_3
0,2922 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2168 g = 40,70 % As_2O_5
0,0062 g Na_2SO_4 = 0,0027 g = 0,51 % Na_2O.

NH_3 nachgewiesen, aber nicht bestimmt.

Das Natron wird auf NaH_2AsO_4 umgerechnet.

Fe_2O_3 = 32,10 %
As_2O_5 = 38,81 %
H_2O (Diff.) = 26,39 %
NaH_2AsO_4 = 2,70 %
100,00 %

32,10 : 160 = 0,206
38,81 : 230 = 0 169
26,39 : 18 = 1,466
206 : 169 : 1466 = 1,22 : 1,00 : 8,7.

Der Überschuss der Arsensäure über die dem Verhältnis $4\,Fe_2O_3 : 3\,As_2O_5$ entsprechende Menge beträgt 4,21 %. Die normale Verbindung hätte 25 % ihres Arsensäuregehaltes verlieren müssen, hat aber nur 15,8 % abgegeben. Auffällig ist der Natrongehalt der Verbindung.

10. Versuch.

Die Lösung von 1 Mol. Eisenammoniakalaun wird zu der von 2 Mol. Dinatriumarsenat zugetropft. Der Niederschlag war anfangs durch Dekantieren, dann durch Auswaschen mittels der Mariotteflasche kalt ausgewaschen. Dazu werden in 2 Monaten ca. 60 l Wasser verbraucht. Der anfangs flockige Niederschlag wurde schwerer und bekam eine rötliche Farbe. Die Filtrate reagierten von der dritten Woche an sehr schwach sauer und gaben mit Silbernitrat erst nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak eine weißliche Trübung. Dieselbe löste sich in Salpetersäure klar auf. 4 Liter Filtrat ließen beim Eindampfen einen geringen Rückstand, in welchem eine Spur Eisenoxyd und eine deutliche Menge Arsensäure nachgewiesen wurde. Das lufttrockene, gelbrötliche Präparat wurde analysiert.

Substanz: 0,9644 g

0,3037 g Fe_2O_3 = 31,49 % Fe_2O_3
0,4837 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3589 g = 37,21 % As_2O_5
0,0101 g Na_2SO_4 = 0,0044 g = 0,46 % Na_2O.

Substanz: 0,9723 g

0,65 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 0,0011 g = 0,11 % NH_3.

Fe_2O_3	31.49 %
As_2O_5	34,80 %
H_2O (Diff.)	30,30 %
$NH_4H_2AsO_4$	1,03 %
NaH_2AsO_4	2,38 %
	100,00 %

31,49 : 160 = 0,197
34,80 : 230 = 0,151
30,30 : 18 = 1,683
197 : 151 : 1683 = 3,90 : 3,0 : 33,49.

In der alkalifreien Substanz sind nur noch 0,86 % Arsensäure zu viel vorhanden.

Trotz der langen Einwirkung des Wassers ist das Präparat **nicht** alkalifrei.

11. Versuch.

Derselbe unterscheidet sich von dem vorangegangenen dadurch, dass die Dinatriumarsenatlösung in die des Alauns getropft wird. Durch Auswaschen mit ca. 5 l kalten Wassers wurde ein gelbliches Präparat erhalten. Dasselbe wurde lufttrocken analysiert.

Substanz: 1,0045 g

0,2946 g Fe_2O_3 = 29,32 % Fe_2O_3
0,5387 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3997 g = 39,79 % As_2O_5
0,0018 g Na_2SO_4 = 0,0008 g = 0,08 % Na_2O
Spur NH_3

Fe_2O_3	= 29,32 %
As_2O_5	= 39,64 %
H_2O	= 30,81 % Diff.
NaH_2AsO_4	= 0,23 %
	100,00 %

$$29{,}32 : 160 = 0{,}183$$
$$39{,}64 : 230 = 0{,}172$$
$$30{,}81 : 18 = 1{,}711$$
$$183 : 172 : 1711 = 1{,}06 : 1{,}00 : 9{,}95.$$

Die so gefällten Präparate zersetzen sich anscheinend leichter. Trotz der kurzen Einwirkung des Wassers ist schon über $^1/_5$ der zu entfernenden Arsensäuremenge und fast alles Alkali ausgewaschen. Dieser Zersetzungsvorgang wurde indessen nicht weiter verfolgt.

12. Versuch.

Ein lang ausgewaschenes, noch feuchtes Präparat wurde mit viel Wasser in ein Rohr eingeschmolzen und auf 120° C. erhitzt. Der Niederschlag färbte sich an einigen Stellen bräunlich, an anderen rein weiß. Das saure Filtrat desselben gab eine starke Reaktion auf Arsensäure. Das ausgewaschene Zersetzungsprodukt wurde mit frischem Wasser eingeschmolzen und auf 200° C. erhitzt. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens erhielt ich ein bräunliches Produkt von äußerst feiner Textur. Da es durch jedes Filter durchlief, konnte es nur durch Dekantieren mittels 50 % Alkohols gereinigt werden. Aus Wasser setzte es sich nicht ab. Von dem feinsten Pulver wurde ein krystalliner Körper in für eine Analyse nicht ausreichender Menge abgeschlämmt. Das lufttrockne, feine braune Pulver wurde analysiert.

Substanz: 0,7429 g

0,3014 g Fe_2O_3 = 40,57 % Fe_2O_3

0,4483 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3326 g = 44,77 % As_2O_5

Fe_2O_3	40,57 %
As_2O_5	44,77 %
H_2O (Diff.)	14,66 %

$$40{,}57 : 160 = 0{,}254$$
$$44{,}77 : 230 = 0{,}195$$
$$14{,}66 : 18 = 0{,}814$$
$$254 : 195 : 814 = 3{,}90 : 3 : 12{,}52.$$

Die Substanz enthält trotz der sehr weit fortgeschrittenen

Zersetzung 1,03 % Arsensäure zuviel. Bei der Behandlung der Substanz mit verdünnter kalter Salzsäure blieb ein weißer Körper zurück. Derselbe enthielt Arsensäure und Eisenoxyd. Seine Menge reichte nicht für eine Analyse aus. Es scheint nicht zweifelhaft, dass derselbe das normale Ferriarsenat Skorodit war. Skrorodit ähnliche Verbindungen bilden sich verhältnismäßig leicht, wenn freie Arsensäure auf ein Ferriarsenat in der Wärme einwirkt. Diese Bedingungen erfüllt dieser Versuch. Skorodit ist in verdünnten Säuren schwer löslich und wird durch kochendes Wasser nicht verändert.

Diese Methode führte nicht zur Darstellung eines vierbasischen Ferriarsenates.

13. Versuch.

Ein lang ausgewaschenes, lufttrockenes Ferriarsenat wurde mit einer schwachsauren Lösung von essigsaurem Ammon gekocht. Die gelbe Farbe desselben ging in's Rötliche über, und die Lösung gab eine starke Reaktion auf Arsensäure. Letztere wurde vollständig ausgewaschen. Das bräunliche, lufttrockene Präparat wurde analysiert.

Substanz: 1,1871 g

0,4095 g Fe_2O_3 = 34,50 % Fe_2O_3

0,6234 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,4625 g = 38,96 % As_2O_5

Fe_2O_3	34,50 %
As_2O_5	38,96 %
H_2O (Diff.)	26,54 %
	100,00 %

34,50 : 160 = 0,216

38,96 : 230 = 0,169

26,54 : 18 = 1,474

216 : 169 : 1474 = 3,82 : 3,00 : 26,11.

Das Präparat enthält 1,77 % Arsensäure zuviel für das Verhältnis

$$4\,Fe_2O_3 : 3\,As_2O_5.$$

14. Versuch.

Der Misserfolg des vorhergehenden Versuches wurde

auf die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials zurückgeführt. Deshalb wurde der lang ausgewaschene feuchte Niederschlag des Versuches 10 der vorstehend beschriebenen Behandlung unterworfen. Das erhaltene lufttrockene Präparat war etwas bräunlicher als das vorstehende.

Substanz: 0,9745 g

0,3459 g Fe_2O_3 = 35,50 % Fe_2O_3
0,5076 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3766 g = 38,64 % As_2O_5
0,0012 g Na_2SO_4 = 0,0005 g = 0,05 % Na_2O

Substanz: 0,3648 g

4,89 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 0,0083 g = 2,28 % NH_3.

Fe_2O_3	35,50 %
As_2O_5	38,45 %
NaH_2AsO_4	0,26 %
H_2O Diff.	15,47 %
$CH_3-COO-NH_4$	10,32 %
	100,00 %

35,50 : 160 = 0,222
38,45 : 230 = 0,167
15,47 : 18 = 0,859
222 : 167 : 859 : = 3,99 : 3 : 15,42.

Die Verunreinigung dieses Präparates durch Ammoniaffät wurde erst beobachtet, nachdem die Substanz größtenteils zur Darstellung von Präparaten verbraucht worden war. Die Essigsäure konnte nur auf Grund des zuverlässig bestimmten Ammoniakgehaltes berechnet werden. Da auch analoge Präparate nach sehr sorgfältigem Auswaschen nicht frei von essigsaurem Ammoniak erhalten wurden, so hatte eine Wiederholung des Versuches nur zum Zweck der Essigsäurebestimmung keinen Zweck.

Das von Verunreinigungen freie Ferriarsenat hatte sehr annähernd die Zusammensetzung des Pharmakosiderites $4Fe_2O_3\,3As_2O_5\,15H_2O$.

15. Versuch.

Das Filtrat des im Versuch 7 isolierten Niederschlages

schied auf Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Ammon einen schweren, körnigen, gelben Niederschlag ab. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser gab er Arsensäure und Natron ab und bekam eine feinere Struktur. Die Filtrate trübten sich beim Fortschreiten des Auswaschens immer stärker. Das Auswaschen wurde beendet, nachdem die Reaktion des Filtrates neutral geworden war. Das lufttrockene Präparat hatte ein bräunliche Farbe.

Substanz: 0,6680 g

0,2285 g Fe_2O_3 = 34,12 % Fe_2O_3
0,3446 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2557 g = 38,28 % As_2O_5
0,0057 g Na_2SO_4 = 0,0025 g = 0,37 % Na_2O.

In der Verbindung ist Ammoniak und Essigsäure enthalten, welche indessen aus Substanzmangel nicht bestimmt werden konnten. Der Wassergehalt dieser Analyse ist nicht maßgebend.

Fe_2O_3	34,21 %
As_2O_5	36,91 %
NaH_2AsO_4	1,96 %
Diff. (Wasser?)	26,92 %
	100,00 %

34,21 : 160 = 0,214
36,91 : 230 = 0,161
214 : 160 = 4,0 : 3,0.

Auch bei diesem Versuche ist eine vierbasische Verbindung entstanden.

16. Versuch.

1 Mol. $FeSO_4 + 7 H_2O$
1 Mol. $Na_2HAsO_4 + 7 H_2O$.

Die Lösung des Eisenvitriols wird zu der des Dinatriumarsenates getropft. Der ursprünglich weiße Niederschlag grünt sofort. Er wird mit kaltem Wasser frei von Schwefelsäure gewaschen. Nach dem Trocknen und Pulvern steht er 12 Stunden unter einer Lösung überschüssigen, rückstandfreien Wasserstoff superoxydes. Dabei geht die grünliche Farbe des Pulvers in Gelb über. Die

Flüssigkeit nimmt deutliche Mengen von Arsensäure auf, welche durch längeres Auswaschen mit kaltem und heißem Wasser vollständig entfernt werden. Das lufttrockene gelbe Präparat wird untersucht.

Substanz: 0,6245 g

0,2237 g Fe_2O_3 = 35,82 % Fe_2O_3

0,3539 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2625 g = 42,05 % As_2O_5.

Substanz: 1,0140 g

0,0205 g Na_2SO_4 = 0,0090 g = 0,89 % Na_2O.

Fe_2O_3	35,82 %
As_2O_5	38,75 %
H_2O Diff.	20,72 %
NaH_2AsO_4	4,71 %
	100,00 %

35,82 : 160 = 0,224

38,75 : 230 = 0,168

20,72 : 18 = 1,151

4,71 : 164 = 0,029

224 : 168 : 1151 : 29 = 3,99 : 1,00 : 20,55 : 0,51.

Das Präparat hat also die Zusammensetzung

$4Fe_2O_3\ 3As_2O_5\ 20{,}5H_2O + 0{,}51NaH_2AsO_4$.

	Gefunden:	Berechnet:
Fe_2O_3	35,82 %	35,93 %
As_2O_5	38,75 %	38,74 %
H_2O Diff.	20,72 %	20,72 %
NaH_2AsO_4	4,71 %	4,61 %
	100,00 %	100,00 %

Das vierbasische Ferriarsenat ist viel schwieriger zugänglich als das vierbasische Kupferarsenat und das entsprechende Kupferphosphat. Es entsteht unvollständig durch Auswaschen mittels kalten Wassers aus den durch Fällung erhaltenen neutralen Ferriorthoarsenaten (Versuche Nr. 9—11). Durch Zersetzung dieser Verbindungen mittels Wasser von 200° C. im zugeschmolzenen Rohr (Versuch Nr. 12) bildet sich ein Gemenge eines amorphen, ff. braunen und eines körnigen, weißen Pulvers. Letzteres

ist anscheinend Skorodit. Einheitliche Verbindungen von der Zusammensetzung des Libethenits $4\,CuO\,.\,P_2O_5\,.\,H_2O$ oder des Olivenits $4\,CuO\,.\,As_2O_5\,.\,H_2O$, wie sie Debray[1] nach dieser Methode erhielt, bilden sich nicht.

Die Versuche Nr. 13—16 haben nicht zu reinen, vierbasischen Verbindungen geführt, aber die Existenz derselben in diesen Präparaten bewiesen. Die großen Schwankungen des auf gleiche Mengen Arsensäure (3 Mol.) bezogenen Wassergehaltes dieser Verbindungen

10. Versuch	33,45	Mol.
16. „	20,55	„
14. „	15,42	„

bedürfen der Aufklärung.

III. Skorodit-ähnliche Verbindungen.

Dieselben scheiden sich aus den sauren Lösungen der Ferriarsenate beim Erhitzen aus.

17. Versuch.

4 g eines lufttrockenen Ferriarsenates $Fe_2O_3\,3\,As_2O_5\,17\,H_2O$ wurden mit 10 g Arsensäure, 20 g Wasser und 1 ccm rückstandfreien Wasserstoffsuperoxydes in ein Rohr eingeschmolzen und 14 Tage bei 170° C. erhitzt. Das amorphe saure Ferriarsenat verwandelte sich vollständig in ein Pulver glänzender Krystalle. Ein kleiner, nicht für eine Analyse ausreichender Teil davon waren gut ausgebildete, hellgrüne Krystalle mit glänzenden Flächen. Dieselben waren für eine Messung zu klein. Unter der Lupe zeigten sie aber deutlich die in Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie, 11. Aufl., 1881, S. 478, Fig. 1, abgebildete Kombination (100), (111), (120) des Skorodits und darüber noch die Formen (001) und (101).

Die Hauptmenge des Pulvers bestand aus kleinen glänzenden, durchsichtigen, gelbgrünen, rhombischen

[1] Ann. Chim. Phys. [3] LXI., S. 419.

Krystallfragmenten einer anscheinend nicht doppelbrechenden Substanz. Die harten Krystalle, welche nicht vollständig vom Skorodit befreit werden konnten, lösten sich nur in feinster Pulverform nach längerem Digerieren in starker Salzsäure vollständig auf.

Substanz A: 0,5081 g

0,1955 g Fe_2O_3 = 38,47 % Fe_2O_3

0,3769 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2796 g = 55,03 % As_2O_5.

Fe_2O_3	38,47 %
As_2O_5	55,03 %
H_2O Diff.	6,50 %
	100,00 %

38,47 : 160 = 0,240

55,03 : 230 = 0,240

6,50 : 18 = 0,361

240 : 240 : 361 = 1,0 : 1,0 : 1,5.

Das Präparat hat entschieden die normale Zusammensetzung und ist aus dem Skorodit durch Wasserabspaltung entstanden. Seine Zusammensetzung entspricht den Formeln:

$(Fe_2O_3\,As_2O_5\,2\,H_2O) + (Fe_2O_3\,As_2O_5\,1\,H_2O)$

oder $(Fe_2O_3\,As_2O_5\,1\,H_2O) + 0{,}21\,(Fe_2O_3\,As_2O_5\,4\,H_2O)$.

Die letztere Formel ist die wahrscheinlichere, setzt aber voraus, dass 17,4 % Skorodit im Pulver zurückgeblieben sind. Zum Vergleich stelle ich die gefundenen Zahlen den aus der zweiten Formel berechneten gegenüber.

	Gefunden:	Berechnet:
Fe_2O_3	38,47 %	38,34 %
As_2O_5	55,03 %	55,10 %
H_2O	6,50 %	6,56 %

Zur Feststellung der günstigsten Versuchsbedingungen wurden angesetzt:

5 g ein und desselben Ferriarsenates mit 20 ccm Wasser, 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd und

a) 6 g As_2O_5
b) 11,5 g „
c) 17,5 g „

Bei Versuch a erhielt ich eine klare Lösung während b und c weißgrüne Niederschläge abschieden.

Die Versuche a und c waren doppelt vorbereitet.

Zunächst wurden alle drei Proben auf 150°—160° C. erhitzt und nur krystalline, grünliche Massen erhalten, welche nicht untersucht wurden.

Beim Erhitzen der Proben a und c auf 170°—190° C. gab a wieder nur einen krystallinen, grünen Niederschlag, c dagegen das oben beschriebene skorodithaltige Krystallpulver. Aus diesem wurde eine kleine Menge nicht vollständig reinen Skorodits isoliert.

Substanz B: 0,2358 g

0,0830 g Fe_2O_3 = 35,20 % Fe_2O_3
0,1622 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,1203 g = 51,02 % As_2O_5.

Fe_2O_3 = 35,20 %
As_2O_5 = 51,02 %
H_2O Diff. = 13,78 %
100,00 %

35,20 : 160 = 0,220
51,02 : 230 = 0,222
13,78 : 18 = 0,765
220 : 222 : 765 = 1,0 : 1,01 : 3,48.

Auch diese Verbindung ist normal zusammengesetzt.

Ich stelle meine bei beiden Analysen gefundenen Zahlen den von reinem Skorodit geforderten gegenüber.

	Skorodit	Substanz B	Substanz A
Fe_2O_3	34,63	35,20	38,47 %
As_2O_5	49,78	51,02	55,03 %
H_2O Diff.	15,59	13,78	6,50 %
	100,00	100,00	100,00 %

Es ist bei diesen Versuchen noch nicht gelungen, den Skorodit ganz rein von wasserärmeren, aber normalen Verbindungen abzuscheiden. Die Verunreinigung der Substanz B ist jedenfalls nur noch gering. Daher ist es nicht zweifelhaft, dass man auf diesem Wege zu reinem, krystallisiertem Skorodit gelangen wird.

Ein Versuch, aus dem Gemisch der Verbindungen dieselben nach ihrem spezifischen Gewicht mittelst der Rohrbach'schen Lösung zu sondern, misslang, weil die Krystalle zu klein waren.

18. Versuch.

4 g des trockenen Präparates (Versuch Nr. 11) wurden mit 30 ccm Wasser und 2,3 g As_2O_5 in ein Rohr eingeschmolzen und im Schießofen auf 100° C. erhitzt. Die Flüssigkeit gelatiniert. Da das Präparat sich an einigen Stellen, anscheinend unter Zersetzung, bräunt, wird die Temperatur auf 80° C. erniedrigt. Das Rohr wird 4 Tage dieser Temperatur ausgesetzt. An Stelle der gelatinösen Masse hatte sich ein krystallinischer, schwerer, grünlich weißer Niederschlag gebildet. Derselbe war beständig gegen kaltes Wasser und wurde damit frei von Arsensäure gewaschen. Die lufttrockene Substanz wurde analysiert.

Substanz: 0,9135 g

0,3001 g Fe_2O_3 = 32,85 % Fe_2O_3
0,6002 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,4453 g = 48,74 % As_2O_5
0,0049 g Na_2SO_4 = 0,0021 g = 0,23 % Na_2O

Fe_2O_3	32,85 %
As_2O_5	47,89 %
H_2O (Diff.)	18,04 %
NaH_2AsO_4	1,22 %
	100,00 %

32,85 : 160 = 0,205
47,89 : 230 = 0,208
18,04 : 18 = 1,002
205 : 208 : 1002 = 1,00 : 1,02 : 4,88.

Das Präparat enthält 0,67 % Arsensäure über das normale Verhältnis von $Fe_2O_3 : As_2O_5$. Der Wassergehalt ist fast um 1 Molekül höher, als er nach der Formel des Skorodits sein darf.

Die doppelbrechende Substanz zeigte sich bei der mikroskopischen Untersuchung nicht aus Krystallen, sondern aus scheibenförmigen Krystalliten zusammengesetzt. Dieselben ähneln den von H. Vater beschriebenen scheibenförmigen Krystalliten des Calciumcarbonates[1] auffallend. Ihre Struktur ist radialfaserig. Zumeist besitzen sie einen dunkleren Kern. Die Vermutung H. Vater's, dass ein zurückgehaltener Lösungsgenosse die Bildung der Scheiben an Stelle von Krystallen verursache, scheint hier bestätigt. Die durch Mononatriumarsenat verunreinigte Substanz enthält mit dem Skorodit verglichen, überschüssige Arsensäure und zuviel Wasser.

19. Versuch.

Die filtrierte Auflösung eines natronfreien Ferriarsenates, entsprechend 5,5 g der normalen Verbindung $Fe_2O_3\,As_2O_5\,10\,H_2O$ in 5,5 g As_2O_5 und 20 ccm Wasser wird in ein Rohr eingeschmolzen und 4 Tage bei 70°—80° C. erhitzt. Die Flüssigkeit gelatiniert zunächst wie bei dem vorhergehenden Versuche Nr. 18 und scheidet dann einen feinen, hellgrünen, körnigen Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen der überschüssigen Arsensäure wird derselbe lufttrocken analysiert.

Substanz: 0,7115 g

0,2406 g Fe_2O_3 = 33,82 % Fe_2O_3

0,4800 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3561 g = 50,05 % As_2O_5

Fe_2O_3	33,82 %
As_2O_5	50,05 %
Diff. H_2O	16,13 %
	100,00 %

[1] Zeitschrift der Krystallographie, Bd. 27, 1897, S. 482, 499. H. Vater. Über den Einfluss der Lösungsgenossen auf die Bildung des Calciumcarbonates.

$$33{,}82 : 160 \quad 0{,}212$$
$$50{,}05 : 230 = 0{,}218$$
$$16{,}13 : \ 18 = 0{,}896$$
$$212 : 218 : 896 = 1{,}0 : 1{,}03 : 4{,}24.$$

Die Reaktion ging im Sinne einer Skoroditbildung vor sich. Jedoch liegen der Arsensäure- und Wassergehalt immer noch etwas zu hoch. Der feingepulverten Substanz kann durch kaltes Wasser ein Teil der überschüssigen Arsensäure entzogen werden. Dabei steigt der Eisengehalt auf 34,10 %. Skorodit verlangt 34,63 %.

In dem unzerriebenen Pulver konnten bei stärkster Vergrößerung unter dem Mikroskop wenige Scheiben neben unregelmäßigen Krystallaggregaten nachgewiesen werden.

20. Versuch.

Beim langsamen Abdampfen einer schwach salzsauren Lösung eines Ferriarsenates, der man mit Vorteil überschüssiges Eisenchlorid zusetzt, scheidet sich bei einer gewissen Konzentration ein ziemlich weißer Niederschlag aus. Von diesem Moment an rührt man während des weiteren Eindampfens häufig um. Die Verbindung wird dann etwas dichter. Trotzdem ist sie so fein, dass sie beim Filtrieren zum größten Teil durchs Filter läuft. Sie verstopft dieses aber auch. Bei Verwendung von 50 % Alkohol, nicht aber von reinem Wasser, gelingt es, den Niederschlag auszuwaschen. Durch Dekantieren kann man ihn nicht reinigen, da er sich aus seinen Aufschwemmungen in reinem Wasser und Alkohol nicht absetzt. Die lufttrockene Substanz wurde analysiert.

Substanz: 0,5635 g

0,1922 g Fe_2O_3 = 34,11 % Fe_2O_3

0,3752 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2784 g = 49,40 % As_2O_5

Fe_2O_3	34,11 %
As_2O_5	49,40 %
H_2O Diff.	16,49 %
	100,00 %

$$34{,}11 : 160 = 0{,}213$$
$$49{,}40 : 230 = 0{,}215$$
$$16{,}49 : 18 = 0{,}916$$
$$213 : 215 : 916 = 1{,}00 : 1{,}008 : 4{,}30.$$

Die Substanz enthielt eine Spur Chlor, welche nicht bestimmt wurde. Die kleinen Differenzen dieser Analyse gegenüber der Zusammensetzung des Skorodits sind begründet in der Schwierigkeit, den Niederschlag vollständig auszuwaschen. Unzweifelhaft ist das Verhältnis von Arsensäure zu Eisenoxyd 1:1. Die Behauptung von Berzelius, dass unter den Bedingungen dieses Versuches die Verbindung $2\,Fe_2O_3\,3\,AsO_5$ entsteht, stützt sich auf eine Analyse, bei welcher nur 0,0215 g Fe_2O_3 und 0,0440 g As_2O_5 gefunden wurden. Hierbei werden allerdings 2 Mol. F_2O_3 an 2,84 Mol. As_2O_5 gebunden. Keine der von Berzelius in der betreffenden Abhandlung[1] beschriebenen Trennungs- und Bestimmungsmethoden von Arsensäure und Eisenoxyd scheint geeignet, bei so kleiner Einwage die Zusammensetzung einer solchen Verbindung richtig festzustellen.

Bei den Versuchen 17—20 wurden Verbindungen erhalten, welche sehr indifferent gegen kochendes Wasser, gegen konzentrierte und verdünnte Schwefelsäure, sowie Salpetersäure sind. Dieselben lösen sich wenig in verdünnter, aber vollständig in konzentrierter Salzsäure. Ammoniak löst die trockenen Verbindungen teilweise mit blutroter Farbe auf. Kalilauge zersetzt sie vollständig.

IV. Das sekundäre Ferriorthoarsenat.

Bei der Einwirkung von saurem arsensaurem Natron NaH_2AsO_4 auf Eisenammoniakalaun entstehen aus wässriger Lösung weiße, anscheinend saure Verbindungen.[2]

[1] Schweigger, 32, S. 156.

[2] Einen solchen Niederschlag erhält man auch auf Zusatz von Salzsäure zum Filtrat der im Versuch 7 beschriebenen basischen Verbindung.

Dieselben ließen sich nicht isolieren. Sie zersetzen sich beim Auswaschen mit Wasser, verdünntem Alkohol und konzentriertem Glycerin. Starker Alkohol oder Äther verändert sie nicht, löst aber auch die Reste der Mutterlaugen nicht aus ihnen heraus.

21. Versuch.

Ein alkalifreies, arsensaures Eisenoxyd wurde in wässriger Arsensäure aufgelöst. Diese Lösung wurde soweit mit Wasser verdünnt, dass der ausfallende Niederschlag gerade noch wieder gelöst wurde. Auf Zusatz von absolutem Alkohol schied sich dann ein bleibender Niederschlag aus. Derselbe wurde durch Wasser, aber nicht durch 90 % Alkohol, verändert.

Der gesamte Niederschag stand zwei Wochen unter der Fällungslösung, ehe er verarbeitet wurde. Am Boden des Gefäßes fanden sich auffälliger Weise einige grünliche Krystalle (Skorodit?).

a) Ein Teil dieses Niederschlages wurde abfiltriert, zwischen Filtrierpapier sorgfältig abgepresst und dann auf Thonplatten getrocknet. Die lufttrockene, weißliche Substanz wurde analysiert.

Substanz: 0,7758 g

0,1912 g Fe_2O_3 = 24,64 % Fe_2O_3

0,5176 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3840 g = 49,50 % As_2O_5

Fe_2O_3	24,64 %
As_2O_5	49,50 %
H_2O Diff.	25,86 %
	100,00 %

24,64 : 160 = 0,154

49,50 : 230 = 0,215

25,86 : 18 = 1,437

154 : 215 : 1437 = 2,00 : 2,79 : 18,66.

b) Ein anderer Teil dieses Niederschlages wurde mit 90 % Alkohol frei von Arsensäure gewaschen, dann erst zwischen Lagen von Filtrierpapier und schließlich im Exsikkator getrocknet.

Substanz: 0,7047 g

0,1948 g Fe_2O_3 = 27,64 % Fe_2O_3

0,5273 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3912 g = 55,51 % As_2O_5

Fe_2O_3	27,64 %
As_2O_5	55,51 %
H_2O	16,85 %
	100,00 %

27,64 : 160 = 0,173

55,51 : 230 = 0,241

16,85 : 18 = 0,936

173 : 241 : 936 = 2,00 : 2,79 : 10,60.

Da beide Präparate das gleiche Molekularverhältnis

$Fe_2O_3 : As_2O_5 = 2,00 : 2,79$

zeigen, so ist der Niederschlag durch beide Methoden anscheinend unzersetzt isoliert worden. Die Substanz hatte schon in der Flüssigkeit nicht die Zusammensetzung des sekundären Salzes. Dieser Versuch zeigt, wie leicht zersetzlich dieses letztere Salz ist, und erklärt, warum bei Fällungen mit Dinatriumarsenat das tertiäre und nicht das sekundäre Ferriorthoarsenat entsteht.

Versuch 22.

Die filtrierte Auflösung von 5 g des Präparates Versuch 5 in 4,6 g As_2O_5 und 20 g H_2O wurde durch Zusatz von 200 cc 98 % Alkokols gefällt. Der weiße Niederschlag wurde sofort abfiltriert, mit 98 % Alkohol ausgewaschen und dann durch Hämmern und Pressen zwischen Lagen Filtrierpapiers von der Füssigkeit befreit. Schließlich trocknete er auf Thonplatten.

Die Farbe des luftrocknen, feinpulvrigen Präparates ist weiß mit ganz geringem Gelbstich.

Substanz: 1,1169 g

0,2519 g Fe_2O_3 = 22,55 % Fe_2O_3 : 160 = 0,141

0,7362 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,5462 g = 48,90 % As_2O_5 : 230 = 0,213

Diff. 28,55 % H_2O : 18 = 1,586

100,00 %

140 : 213 : 1586 = 2 : 3,02 : 22,5.

Ich stelle die gefundenen Zahlen den aus der Formel $2\,Fe_2O_3\,3\,As_2O_5\,22{,}5\,aq$ berechneten gegenüber:

	Gefunden:		Berechnet:
Fe_2O_3	22,55 %		22,61 %
As_2O_5	48,90 %		48,77 %
H_2O	28,55 %	Diff.	28,62 %
	100,00 %		100,00 %

Die Darstellung des sekundären Ferriorthoarsenates gelingt, wenn die Fällungslösung konzentriert ist, der Niederschlag rasch verarbeitet und zur Reinigung desselben nahezu absoluter Alkohol verwendet wird.

Das Präparat enthält nur Spuren von Ammoniak, welche aus dem Ausgangsmaterial stammen. Es löst sich sehr leicht in Säuren mit gelber in Ammoniak mit rother Farbe, dabei bleibt eine grössere Menge Papierfasern zurück. Dieselben sind beim Abpressen zwischen Filtrierpapier beigemengt worden und lassen sich nicht mehr vollstsändig entfernen.

V. Das primäre Ferriorthoarsenat.

23. Versuch.

4 g scharf getrocknetes vierbasisches Ferriarsenat (siehe Versuch 14) wurden in syrupdicke Arsensäure, entsprechend 11,5 g As_2O_5, eingetragen. Es entstand keine Lösung. Unter heftiger Erwärmung bildete sich eine weiße, pulvrige Substanz. Dieselbe stand 24 Stunden unter der Lösung und wurde dann mit 50 % Alkohol ausgewaschen. Sie färbte sich nach längerem Auswaschen auf der obersten Schicht gelb. Die veränderte Masse wurde entfernt. Der unzersetzte Teil trocknete auf Thonplatten an der Luft.

Substanz: 1,0809

0,1495 g Fe_2O_3 = 13,83 % Fe_2O_3

0,8723 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,6472 g = 59,88 % As_2O_5

Substanz: 0,5985 g

0,23 ccm $\frac{n}{10}$ HCl = 0,0005 g = 0,08 % NH_3

Fe_2O_3	13,83 %
As_2O_5	59,88 %
H_2O	25,97 %
$NH_4COO-CH_3$	0,32 %
	100,00 %

$$13{,}83 : 160 = 0{,}086$$
$$59{,}88 : 230 = 0{,}260$$
$$25{,}97 : 18 = 1{,}443$$
$$86 : 260 : 1443 = 1{,}00 : 3{,}02 : 16{,}66.$$

Die gefundenen Prozentzahlen werden den aus der Formel:

$$F_2O_3 \; 3\,As_2O_5 \; 16{,}7\,H_2O$$

berechneten gegenübergestellt:

	Gefunden:	Berechnet:
Fe_5O_3	13,83 %	13,91 %
As_2O_5	59,88 %	60,00 %
H_2O Diff.	25,97 %	26,09 %
NH_4COOCH_3	0,32 %	—
	100,00 %	100,00 %

Dies primäre Ferriarsenat ist ein feines, lockeres Pulver, welches durch Wasser zersetzt wird. Dasselbe löst sich leicht in Säuren mit gelber, in Ammoniak mit blutroter Farbe.

Die kleine Menge essigsauren Ammoniaks stammt aus dem vierbasischen Salz, welches davon 10,32 % enthielt. Dies ist ein neuer Beweis davon, wie hartnäckig alle diese Arsenate Alkalisalze zurückhalten.

Rückblick.

Es sei mir gestattet, die Resultate meiner Untersuchungen kurz zusammenzufassen.

Nach dem Vorgehen von A. Michaelis[1] lassen sich im Arsenpentaoxyd die Sauerstoffatome successive durch Hydroxylgruppen ersetzt denken. Die dadurch entstehenden Arsensäuren entsprechen Salzen verschiedener Sättigungsstufe:

As_2O_5	Arsensäure-Anhydrid	
$As_2O_4(OH)_2$	„	monohydrat
$As_2O_3(OH)_4$	„	dihydrat
$As_2O_2(OH)_6$	„	trihydrat
$As_2O(OH)_8$	„	tetrahydrat
$As_2(OH)_{10}$	„	pentahydrat.

Von den ersten drei Säuren leiten sich die Salze der Orthoarsensäure, z. B. die folgenden Alkalisalze, ab:

$NaAsO_4H_2 + H_2O$	Mononatriumarsenat
$Na_2AsO_4H + 7H_2O$	Dinatriumarsenat
$Na_3AsO_4 + 12H_2O$	Trinatriumarsenat.

Von den diesen Salzen entsprechenden Ferriarsenaten wurden, zum Theil in nicht ganz reiner Form, isoliert:

1. Das primäre Salz

$$Fe_2O_3\,3As_2O_5\,16{,}7H_2O.$$

2. Das sekundäre Salz

$$2Fe_2O_3\,3As_2O_5\,22{,}5H_2O.$$

[1] A. Michaelis. Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie von Graham-Otto. 5. Aufl. (1878), 1. Abth., S. 122.

3. Die tertiären Verbindungen

$Fe_2O_3\,As_2O_5\,9-10\,H_2O$*)

$Fe_2O_3\,As_2O_5\,4\,H_2O$ Skorodit.

Das sekundäre Salz $Fe_2O_3\,2\,As_2O_5$ ist zu unbeständig, als dass es durch die gewöhnlichen Fällungsreaktionen unzersetzt erhalten werden konnte. Vergleiche Versuche 5 und 21.

Die vierte Säure, Arsensäuretetrahydrat, entspricht der Gruppe der vierbasischen Verbindungen. Hiervon wurden folgende Salze hergestellt:

$4\,Fe_2O_3\,3\,As_2O_5\,15{,}4\,H_2O$ Pharmakosiderit

$4\,Fe_2O_3\,3\,As_2O_5\,20{,}5\,H_2O$

$4\,Fe_2O_3\,3\,As_2O_5\,33{,}5\,H_2O$.

Die erste Verbindung enthielt eine große Menge essigsauren Ammons. Die beiden anderen Salze waren durch wenig arsensaures Natron verunreinigt.

Das Salz $5\,Fe_2O_3\,3\,As_2O_5$ der Perhydroxylsäure fehlt bisher. Die bei den Versuchen 7 und 8 erhaltene Verbindung $3\,Fe_2O_3\,2\,As_2O_5\,16{,}5-17{,}0\,H_2O$ stellt möglicherweise ein Gemisch des fünfbasischen Salzes mit einem weniger basischen dar.

Nach diesen Untersuchungen sind alle aus alkalihaltiger Lösung entstandenen Ferriarsenate durch Alkalisalze verunreinigt. Dies trifft wahrscheinlich auch für die Präparate von Rose und Wittstein zu. Den strikten Beweis dafür können indessen erst Versuche mit anderen Eisensalzen an Stelle des Eisenammoniakalauns erbringen.

Das sogenannte neutrale Salz des Berzelius $\dddot{F}e^{2}\,\dddot{A}s^{3}\,\dot{H}^{12}$ war anscheinend Skorodit.

Das halbbasische Salz $\dddot{F}e\,\dddot{A}s$ und die basische Verbindung $\dddot{F}e^{16}\,\dddot{A}s\,\dot{H}^{24}$ desselben Autors machen nicht den Eindruck reiner Verbindungen.

*) Diese tertiären, durch Fällung erhaltenen Ferriorthoarsenate eignen sich nach den Versuchen S. 40, 41 nicht zur Darstellung reiner Arsenide des Eisens.

Ammonium- und Natriumacetat zersetzen die neutralen Ferriarsenate schon in der Kälte. P. Kotschoubey ist daher sicher im Irrthum, wenn er meint, dass diese Salze reines neutrales Ferriorthoarsenat aus dessen essigsauren Lösungen fällen können.

Ammoniakalische Lösungen reinerer Ferriarsenate hatten stets eine blutrote Farbe. Bei Gegenwart von Dinatriumarsenat und Chlorammon erhielt ich indessen auch dunkelgelb gefärbte Lösungen. Dadurch erklären sich die Angaben Wittsteins, welcher bei seinen qualitativen Untersuchungen den Niederschlag des Ferriarsenates anscheinend direkt in der Fällungslösung mit Ammoniak behandelt hat. Die pommeranzengelbe Farbe der ammoniakalischen Lösung des Doebereiner'schen Ferriarsenates ist wahrscheinlich auch auf Verunreinigungen des Salzes zurückzuführen.

Von allen untersuchten Verbindungen lösten sich der Skorodit und die aus ihm durch Wasserabspaltung entstandenen Verbindungen am schwierigsten in Säuren und in Ammoniak.

Den experimentellen Teil dieser Arbeit habe ich in dem chemischen Privatlaboratorium des Herrn Dr. Julius Philipp, Berlin, Straßburgerstraße 57, begonnen und im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, obigem Herrn sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für ihre liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.